

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Desenvolvimento de um Procedimento Analítico para  
Determinação Indireta de Cloreto a partir da Concentração  
de seus Contraíons Na, Ca, Mg, Sr e Fe em Amostras de  
Extratos de Petróleo por ICP OES**

**Murilo de Oliveira Souza**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2015**

**Murilo de Oliveira Souza**

**Desenvolvimento de um Procedimento Analítico para  
Determinação Indireta de Cloreto a partir da Concentração  
de seus Contraíons Na, Ca, Mg, Sr e Fe em Amostras de  
Extratos de Petróleo por ICP OES**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Química do Centro de  
Ciências Exatas da Universidade Federal  
do Espírito Santo como requisito parcial  
para obtenção do título de Mestre em  
Química, na área de Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Rafael de Queiroz  
Ferreira

**VITÓRIA  
2015**

**Desenvolvimento de um Procedimento Analítico para  
Determinação Indireta de Cloreto a partir da Concentração  
de seus Contraíons Na, Ca, Mg, Sr e Fe em Amostras de  
Extratos de Petróleo por ICP OES**

Murilo de Oliveira Souza

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção  
do grau de Mestre em Química.

Aprovado(a) em 27/02/2015 por:

---

**Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Orientador**

---

**Profa. Dra. Wladiana Oliveira Matos**  
**Universidade Federal do Ceará**

---

**Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**

**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Vitória, Fevereiro de 2015**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela saúde, conhecimento, esperança e pelos cuidados que me foram concedidos.

Aos meus pais Osias e Maria Orlanda, pela compreensão, amor, força e pelos ensinamentos que construíram minha índole.

Aos meus irmãos Amanda e Otávio, por todo apoio e por serem especiais na minha vida.

À minha madrinha Emília, por confiar no meu potencial e por ser uma pessoa na qual sempre me espelhei.

Aos meus familiares, por todo apoio e amor.

Aos meus amigos queridos Alanderson, Adriana e Letícia pelo carinho, amor e paciência durante esta jornada.

Ao meu orientador Rafael, pela oportunidade, ensino, paciência e confiança atribuídos a mim durante essa jornada de trabalho.

Às professoras Geisamanda e Wladiana, por terem aceitado o convite para participar da comissão avaliadora deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Wladiana e a sua equipe do Laboratório, em especial Luan Fonseca, pelas digestões realizadas no micro-ondas.

Ao programa de pós-graduação da UFES, ao LABPETRO, a PETROBRAS, a ANP e a CAPES por fornecerem o apoio financeiro.

Aos amigos e companheiros de trabalho e a todas as pessoas que de alguma forma apoiaram-me: Maria, Vovó, Lorraine, Arthur, João Felipe, Néia, Geise, Felipe, Júlia, Rodolfo, Rodrigo, Hellen, Renan, Gustavo, Murilo's House, Rock dos Primos.

LEA e Labpetro: Karla, Roberta, Kamila, Luiza, Jenifer, Poliane, Rafael, Zanata, Maria Tereza, Sandra, Rubia, Cristina, Rosangela, Eustáquio.

Mas, como está escrito: As coisas que o olho não viu, e o ouvido não ouviu, e não subiram ao coração do homem são as que Deus preparou para os que o amam.

I Coríntios 2:9

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Matriz usada para o planejamento fatorial completo $2^3$ : Triagem de três variáveis $X_{(1)}$ , $X_{(2)}$ e $X_{(3)}$ de um sistema qualquer. ....	41
<b>Tabela 2.</b> Matriz usada para o planejamento composto central com duas variáveis ( $k = 2$ ): Otimização de duas variáveis $X_{(1)}$ e $X_{(2)}$ de um sistema qualquer. ....	42
<b>Tabela 3.</b> Matriz usada para o planejamento composto central com três variáveis ( $k = 3$ ): Otimização de três variáveis $X_{(1)}$ , $X_{(2)}$ e $X_{(3)}$ de um sistema qualquer. ....	43
<b>Tabela 4.</b> Matriz Doehlert para duas variáveis. Otimização de duas variáveis $X_{(1)}$ e $X_{(2)}$ de um sistema qualquer. ....	45
<b>Tabela 5.</b> Matriz Doehlert para três variáveis. Otimização de três variáveis $X_{(1)}$ , $X_{(2)}$ e $X_{(3)}$ de um sistema qualquer. ....	46
<b>Tabela 6.</b> Condições operacionais do ICP OES (configuração radial para Na e axial para Ca, Mg, Sr e Fe).....	56
<b>Tabela 7.</b> Condições operacionais do F AAS .....	57
<b>Tabela 8.</b> Condições operacionais do forno micro-ondas .....	59
<b>Tabela 9.</b> Caracterização das amostras de petróleo estudadas. ....	61
<b>Tabela 10.</b> Variáveis e níveis estudados no Planejamento Fatorial $2^3$ para a triagem das variáveis mais significativas para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo por ICP OES. ....	69
<b>Tabela 11.</b> Matriz do planejamento composto central para a otimização das variáveis N e P para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo por ICP OES.....	71
<b>Tabela 12.</b> ANOVA e Validação do modelo .....	73
<b>Tabela 13.</b> Matriz Doehlert para a otimização das variáveis N e P para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo por ICP OES. ....	75
<b>Tabela 14.</b> Características de desempenho alcançadas para o procedimento desenvolvido. ....	79
<b>Tabela 15.</b> Variáveis e níveis estudados no Planejamento Fatorial $2^4$ para a triagem das variáveis mais significativas para a determinação de Na em digerido de petróleo por ICP OES usando a configuração radial da tocha. ....	85

<b>Tabela 16.</b> Variáveis e níveis estudados no Planejamento Fatorial $2^4$ para a triagem das variáveis mais significativas para a determinação de Ca, Mg, Sr e Fe em digerido de petróleo por ICP OES usando a configuração axial da tocha. ....	85
<b>Tabela 17.</b> Matriz do planejamento composto central para a otimização das variáveis N e T para a determinação de Na no digerido do petróleo por ICP OES. ....	87
<b>Tabela 18.</b> Concentrações de Na, Ca e Sr determinados por ICP OES nos extratos aquosos E9, E12 e E13 (após extração usando a norma ASTM D 6470-99 modificada) e nos digeridos D9, D12 e D13 (após decomposição ácida do petróleo por micro-ondas). ....	91
<b>Tabela 19.</b> Comparação dos resultados da determinação do cloreto no petróleo, obtidos pela análise indireta (a partir da determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe no extrato aquoso) por ICP OES e por potenciometria (ASTM D 6470-99 modificada), para as amostras E9, E12 e E13. ....	92
<b>Tabela 20.</b> Matriz de dados $54 \times 5$ . ....	94

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Equipamento de F AAS. ....	24
<b>Figura 2.</b> Processo de atomização dos elementos a serem determinados pelo atomizador (queimador) de chama.....	25
<b>Figura 3.</b> Representação de uma tocha do ICP OES, onde H representa o campo magnético induzido e I representa a bobina de indução. Adaptada de JARVIS42 apud PETRY (2005). <sup>38</sup> .....	27
<b>Figura 4.</b> (a) Configuração radial da tocha (b) configuração axial da tocha. Adaptada de Optima 2000 User's Guide PerkinElmer Instrument, affiliates of PerkinElmer LLC, Alemanha, 2000. <sup>43</sup> .....	28
<b>Figura 5.</b> Potenciômetro equipado com eletrodo indicador metálico e eletrodo de referência de Ag/AgCl de membrana porosa. <sup>36</sup> .....	31
<b>Figura 6.</b> Representação das RSM de (a) primeira ordem - modelo linear e (b) segunda ordem - modelo quadrático. ....	47
<b>Figura 7.</b> Variabilidade dos dados representada pela PC1 e PC2 .....	51
<b>Figura 8.</b> Comparação entre os resultados das concentrações de Na, Ca, Mg, Sr e Fe nos extratos aquosos de petróleo (após ASTM D 6470-99 modificada) e nos digeridos de petróleo (após a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas com cavidade). ....	54
<b>Figura 9.</b> Determinação de cloreto por potenciometria (após ASTM D 6470-99) e de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES (após ASTM D 6470-99) a fim de verificar se é possível inferir a concentração de cloreto no petróleo, por meio dos seus contraíons determinados no extrato aquoso do petróleo. ....	54
<b>Figura 10.</b> Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Perkin Elmer, Modelo Optima 7000 DV, EUA). ....	55
<b>Figura 11.</b> Espectrômetro de absorção atômica em chama (Analytik Jena, Modelo ZEE nit 700, Alemanha) .....	57
<b>Figura 12.</b> Potenciômetro (Metrohm, Modelo Titrand 905, Suíça). ....	58
<b>Figura 13.</b> Forno de micro-ondas (Anton Paar, Modelo Multiwave 3000, Austria). ...	59
<b>Figura 14.</b> Representação gráfica da significância das variáveis P, N e A e suas interações (t student x estimativa do erro padrão = 0,2). ....	70



<b>Figura 15.</b> Superfície de resposta gerada pelo modelo matemático quadrático: otimização das variáveis N e P em função da intensidade do sinal de emissão dos elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe. ....	72
<b>Figura 16.</b> Superfície de resposta gerada pelo modelo matemático quadrático: otimização das variáveis N e P em função da intensidade do sinal de emissão dos elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe, com base na matriz Doehlert. ....	76
<b>Figura 17.</b> Curva de calibração com padrão Interno (PI) e a curva de calibração salina (10,00 mg L <sup>-1</sup> de NaCl) + PI para (a) Ca, (b) Mg, (c) Sr e (d) Fe .....	81
<b>Figura 18.</b> Linhas espectrais do sódio para visão radial nos comprimentos de onda 589,592; 330,337; 588,995; 330,298 e 288,114 nm. ....	82
<b>Figura 19.</b> Regressão ortogonal dos resultados das determinações de: (a) Na e Ca (b) Mg e Fe no extrato aquoso de petróleo por ICP OES e FAAS. Os resultados para estrôncio estão abaixo do LD para a técnica F AAS, portanto, não foi feita a regressão ortogonal para este elemento. ....	83
<b>Figura 20.</b> Representação gráfica da significância das variáveis P, N, A e T e suas interações para a determinação de sódio na configuração radial da tocha. (t student x estimativa do erro padrão = 0,03). ....	86
<b>Figura 21.</b> Representação gráfica da significância das variáveis P, N, A e T e suas interações para a determinação de Ca, Mg, Sr e Fe na configuração axial da tocha. (t student x estimativa do erro padrão = 0,75). ....	86
<b>Figura 22.</b> Superfície de resposta gerada pelo modelo matemático quadrático: otimização das variáveis N e T em função da intensidade do sinal de emissão do elemento Na. ....	88
<b>Figura 23.</b> Representação da variação da intensidade de emissão dos metais com o aumento da taxa de aspiração da amostra (T). ....	89
<b>Figura 24.</b> Contribuição de cada componente principal: representação da variabilidade dos dados acumuladas em cada PC. ....	96
<b>Figura 25.</b> PCA: (a) Gráfico dos escores (b) gráfico de loadings correspondentes à classificação de 18 extratos aquosos de petróleo em seus campos de petróleo A, B e C e do Refino R. ....	97
<b>Figura 26.</b> HCA: Dendograma correspondentes à classificação dos 18 extratos aquosos de petróleo. ....	98

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS - Espectrometria de absorção atômica (*Atomic absorption spectrometry*)

ANOVA - Análise de variância (*Analysis of variance*)

API - *American Petroleum Institute*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

CCD - Planejamento composto central (*Central composite design*)

CRM - Material de referência certificado (*Certified reference material*)

CV AAS - Espectrometria de absorção atômica com vapor frio (*Cold - Vapor Atomic Absorption Spectrometry*)

DV – *Dual view*

F AAS - Espectrometria de absorção atômica em chama (*Flame atomic absorption spectrometry*)

GF AAS - Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (*Graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

GLP – Gás liquefeito de petróleo

HCA - Análise de agrupamento hierárquico (*Hierarchical cluster analysis*)

HCL – Lâmpada de cátodo oco (*Hollow-cathode lamp*)

HG AAS – Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (*Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*)

HR-CS GF AAS - Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (*High resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

ICP – Plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma*)

ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*)

ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LABPETRO – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo

LDA - Análise de discriminantes lineares (*Linear discriminant analysis*)

LD - Limite de detecção (*Limit of detection*)

LQ - Limite de quantificação (*Limit of quantification*)

MIC - Combustão iniciada por micro-ondas (*Microwave-induced combustion*)

NIST - *National Institute of Standards and Technologies*

PCA - Análise de componentes principais (*Principal component analysis*)

PCs – Componentes principais

PI – Padrão interno

RF – Radiofrequência

RSD – Desvio padrão relativo (*Relative standard deviation*)

RSM - Metodologia de superfície de resposta (*Response surface methodology*)

SARA – Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

UFC – Universidade Federal do Ceará

UV-vis – Ultravioleta visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

A – Absorbância

$a$  – Coeficiente de absorção molar

K – Kelvin

$P_o$  – Radiação incidente

P – Radiação transmitida

T – Transmitância

GHz – Giga Hertz

cSt – Centistokes

I.D – Diâmetro interno

## RESUMO

Entre os sais presentes no petróleo, os cloretos de sódio, cálcio, magnésio, estrôncio e ferro são os mais comuns e abundantes, sendo considerados os principais causadores de corrosão nas refinarias de petróleo. Desta forma, o objetivo deste estudo foi desenvolver um procedimento analítico para a determinação indireta de cloreto a partir da concentração dos seus principais contraíons Na, Ca, Mg, Sr e Fe utilizando-se a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) após extração com solvente a quente (ASTM D 6470-99 modificada). Inicialmente, foi realizado um planejamento fatorial  $2^3$  para selecionar as variáveis instrumentais do ICP OES mais significativas. Com isso, foi estabelecido que a potência de radiofrequência e o fluxo do gás nebulizador foram as variáveis mais significativas. Posteriormente, a condição ótima para a determinação simultânea de Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo foi otimizada usando-se o desenho composto central ( $P = 1272 \text{ W}$  e  $N = 0,53 \text{ L min}^{-1}$ ). O procedimento desenvolvido permitiu trabalhar com amostras de diferentes °API (17,4 a 30,2), sendo estas oriundas do pós-sal e pré-sal. O ítrio foi usado como padrão interno corrigindo as interferências sobre o sinal analítico. O procedimento desenvolvido alcançou limites de detecção na ordem de  $0,99 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,33 \text{ µg L}^{-1}$ ,  $0,06 \text{ ng L}^{-1}$  e  $0,26 \text{ µg L}^{-1}$  para Na, Ca, Mg, Sr e Fe, respectivamente. A exatidão do procedimento foi verificada por testes de adição/recuperação (91 - 120%) e pela comparação entre os resultados do procedimento proposto com os obtidos por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (F AAS). A extração ASTM D 6470-99 modificada foi comparada com a digestão ácida assistida por micro-ondas, obtendo-se uma extração acima de 92% para Na (nos extratos E12 e E13) e 81% para o Sr (nos extratos E9 e E12). A partir da comparação dos resultados do cloreto obtidos por titulação potenciométrica e por ICP OES (pela análise do cloreto a partir dos seus contraíons), no extrato aquoso, foi possível sugerir que o Na, Ca, Mg, Sr e Fe estão associados majoritariamente ao cloreto. As recuperações do cloreto obtidas por ICP OES em relação ao cloreto por potenciometria foram de 105,10%, 99,33% e 102,12%, para os extratos E9, E12 e E13, respectivamente.

Após o desenvolvimento do procedimento analítico foi realizado um estudo quimiométrico em busca de uma classificação de 18 amostras de extrato aquoso de petróleo (E1 a E18) de três campos de produção (A, B e C) e do refino (R). A análise exploratória desses extratos foi realizada pela Análise de Componentes Principais (PCA) obtendo-se uma explicação de 90,9% da variabilidade dos dados, Análise Hierárquica de Cluster (HCA) separando as 18 amostras em três grandes grupos e Análise de Discriminante Linear (LDA) obtendo-se uma porcentagem de 92,6% de predição correta. As concentrações dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe, determinados por ICP OES, foram utilizadas como variáveis originais.

**Palavras-chave:** Petróleo, contraíons do cloreto, ICP-OES, planejamento de experimentos, análise exploratória.

## ABSTRACT

Among the present salts in the crude oil, sodium, calcium, magnesium, strontium and iron chlorides are the most common and abundant, and the main causes of corrosion in oil refineries. Thus, the purpose of this study was to develop an analytical procedure for the indirect determination of chloride from the concentration of its main counterions Na, Ca, Mg, Sr and Fe using the Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma (ICP OES) after hot solvent extraction (modified ASTM D 6470-99). Initially, a  $2^3$  factorial planning was performed to select the most significant instrumental variables of ICP OES. Therefore, it was established that the radio frequency power and the gas nebulizer flow were the most significant variables. Subsequently, the optimum condition for the simultaneous determination of Na, Ca, Mg, Sr and Fe in the aqueous oil extract was optimized using a central composite design ( $P = 1272 \text{ W}$  and  $C = 0.53 \text{ L min}^{-1}$ ). The developed procedure allowed to work with post-salt samples of different °API (17.4 to 30.2). Yttrium was used as internal standard to correct the interference on the analytical signal. The developed procedure reached detection limits in the order of  $0.99 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0.025 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0.33 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $0.06 \text{ ng L}^{-1}$  and  $0.26 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  for Na, Ca, Mg, Fe and Sr, respectively. The accuracy of the procedure was verified by addition/recovery tests (91-120%) and by comparison between the results of the proposed procedure and those obtained by Atomic Absorption Spectrometry Flame (F AAS). The modified ASTM D 6470-99 extraction was compared to the acid digestion assisted by microwave, and extractions over 92% for Na (at E12 and E13 extracts) and 81% for Sr (E9 and E12 extracts) were obtained. From the comparison between chloride results obtained by potentiometric titration and ICP OES (by analysis of chloride from its counterions), in the aqueous extract, we can suggest that Na, Ca, Mg, Sr and Fe are mainly associated to chloride. The chloride recoveries obtained by ICP OES compared to those obtained by potentiometry were 105.10%, 102.12% and 99.33% for the E9, E12 and E13 extracts, respectively.

After the development of the analytical procedure, a chemometric study was carried out in order to classify 18 samples of aqueous oil extract (E1 to E18) from three production fields (A, B and C) and from refining (R). The Exploratory Analysis of these extracts was performed by Principal Components Analysis (PCA) to give an explanation of 90.9% of the data's variability, Hierarchical Cluster Analysis (HCA) separating the 18 samples into three big groups and Linear Discriminant Analysis (LDA) getting a percentage of 92.6% of correct prediction. The concentrations of the metals Na, Ca, Mg, Sr and Fe, determined by ICP OES, were used as original variables.

**Keywords:** Crude oil, chloride counterions, ICP OES, experimental design, exploratory analysis.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	17
1.1. Petróleo .....	18
1.1.1. Elementos traço no petróleo .....	20
1.1.2. Na, Ca, Mg, Sr e Fe no petróleo .....	21
1.1.3. Corrosão gerada pela presença de sais de cloreto .....	21
1.2. Técnicas instrumentais para determinação de elementos traço .....	22
1.2.1. Espectrometria de absorção atômica em chama .....	24
1.2.2. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado .....	26
1.3. Determinação de cloreto .....	29
1.3.1. Titulação potenciométrica .....	30
1.4. Pré-tratamento de amostras de petróleo para determinação de elementos traço .....	32
1.4.1. Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas com cavidade .....	34
1.4.2. Extração à quente com solventes orgânicos .....	37
1.5. Planejamento e otimização de experimentos .....	39
1.5.1. Planejamento Fatorial Completo .....	40
1.5.2. Planejamento composto central .....	41
1.5.3. Matriz Doehlert .....	44
1.5.4. Metodologia da superfície de resposta .....	46
1.5.5. Análise de variância .....	48
1.6. Reconhecimento de padrões .....	49
1.6.1. Métodos não supervisionados .....	50
1.6.2. Métodos supervisionados .....	51
2. OBJETIVO GERAL .....	53
2.1. Objetivos específicos .....	53
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	55
3.1. Instrumentação .....	55
3.1.1. ICP OES .....	55
3.1.2. F AAS .....	56
3.1.3. Potenciômetro .....	58
3.1.4. Forno de micro-ondas com cavidade .....	58
3.2. Materiais e reagentes .....	59
3.3. Amostras .....	60

3.3.1. Procedimentos de preparo de amostra.....	61
3.3.1.1. Método ASTM D 6470-99: Extração a quente com solventes orgânicos	61
3.3.1.2. Digestão ácida do petróleo assistida por radiação micro-ondas com cavidade .....	62
3.4. Procedimento desenvolvido: Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES após extração a quente com solventes orgânicos (ASTM D 6470-99) .....	63
3.4.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP OES .....	63
3.4.2. Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES .....	64
3.4.3. Características de Desempenho.....	64
3.4.3.1. Verificação da exatidão do procedimento desenvolvido .....	65
3.5. Procedimento comparativo: Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES após digestão ácida assistida por micro-ondas.....	66
3.5.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP OES .....	66
3.5.2. Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES .....	67
3.6. Determinação de cloreto por potenciometria após extração a quente com solventes orgânicos (ASTM D 6470-99) .....	67
3.7. Aplicação do procedimento desenvolvido para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe e posterior tratamento quimiométrico.....	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	69
4.1. Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES após extração a quente com solventes orgânicos (ASTM D 6470-99) .....	69
4.1.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP OES .....	69
4.1.2. Características de Desempenho.....	77
4.1.2.1. Verificação da exatidão do procedimento desenvolvido .....	82
4.2. Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES após digestão ácida assistida por micro-ondas .....	84
4.2.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP OES .....	84
4.2.2. Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES: Comparação com o procedimento desenvolvido nos extratos aquosos de petróleo .....	90
4.3. Avaliação e determinação do cloreto no petróleo a partir dos seus contraíons no extrato aquoso .....	92
4.4. Análise exploratória: Discriminação dos campos produtores de petróleo e das amostras de refino a partir da análise dos metais no extrato aquoso .....	93
5. CONCLUSÃO .....	100
6. REFERÊNCIAS.....	102



## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa constituída por hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos policíclicos (resinas e asfaltenos), além de elementos traço de origem inorgânica.<sup>1-4</sup> Devido aos processos naturais da formação geológica do petróleo, uma grande quantidade de água salgada é emulsionada ao mesmo. Essa água apresenta uma grande quantidade de metais e não metais formadores de sais inorgânicos que fornecem alta salinidade aos poços.<sup>3-5</sup>

Os metais e não metais contidos no petróleo podem provocar corrosão e incrustação nas torres de destilação; envenenamento de catalisadores, além de poluição ambiental.<sup>6-8</sup> Destaque especial é dado à corrosão gerada pela presença de contaminantes inorgânicos (sais de cloreto) no petróleo. Paralelo a isso, as altas temperaturas nas torres de destilação podem promover a hidrólise do cloreto, gerando como produto final o ácido clorídrico, um dos principais responsáveis pelos processos corrosivos nas refinarias de petróleo.<sup>9-13</sup>

Entre os sais presentes no petróleo, os cloretos de sódio (Na), cálcio (Ca), magnésio (Mg), estrôncio (Sr) e ferro (Fe) são os mais comuns e juntamente com os sais de carbonatos e sulfatos são os principais causadores de corrosão e incrustação.<sup>11-13</sup> Sendo assim, teoricamente podemos avaliar a presença e os tipos de cloreto no petróleo, como forma de estudar os processos de corrosão, partindo do monitoramento do teor dos principais contraíons dos sais de cloreto (Na, Ca, Mg, Sr e Fe) presentes nessa matriz. Esse controle é fundamental visto que em 1 kg de petróleo deve conter no máximo 570 mg de cloreto de sódio na etapa de produção, enquanto que nas refinarias o teor de sais deve estar em níveis inferiores a 5 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>4</sup>

Além dos aspectos relacionados à corrosão oriunda do cloreto presente no petróleo, traços de metais nessa matriz podem ser volatilizados durante o refino, migrando para as suas frações mais leves (como por exemplo, o corte da gasolina ou diesel) causando danos mecânicos que diminuem o tempo de vida útil do motor ou equipamento.<sup>7,12-14</sup>

Sendo assim, a presença de elementos traço no petróleo, acima de certas concentrações, é um problema substancial para as refinarias e suas quantificações

são necessárias. Além disso, devido a complexidade das amostras de petróleo, têm-se desenvolvido procedimentos de pré-tratamento de amostras associados às técnicas instrumentais eficientes e sensíveis para a determinação de elementos traço em amostras de petróleo.

## 1.1. Petróleo

O petróleo está estritamente relacionado com o cotidiano da sociedade, sendo talvez a substância mais importante consumida na sociedade atual. Além de fornecer as matérias-primas para fabricação de plásticos, ele é uma fonte de combustível para energia, indústria, aquecimento e transporte. Desta forma, os produtos petrolíferos derivados do petróleo são de uso constante possuindo diversas finalidades. Alguns produtos derivados do petróleo como o gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, gasolina, querosene de aviação, combustível naval, óleo diesel, lubrificantes, óleo branco, gorduras, ceras, asfalto, demonstram a grande importância do petróleo no mundo atual.<sup>3</sup>

Existem várias teorias sobre a origem do petróleo, a mais difundida entre elas relata a decomposição da matéria orgânica oriunda de restos de animais e plantas em condições termodinâmicas apropriadas e em locais nos quais eram formados geologicamente por rochas sedimentares. Ao longo do tempo a matéria orgânica depositada sofreria ações bacterianas e químicas transformando-se em hidrocarbonetos.<sup>15,16</sup>

A palavra petróleo tem origem do latim: *petra* e *oleum*, que significa “óleo de pedra” e refere-se a hidrocarbonetos que ocorrem nas rochas sedimentares podendo estar na forma de gases, líquidos, semi-sólidos ou sólidos. Em seu estado líquido, o petróleo apresenta-se como uma substância oleosa, inflamável, de cheiro característico e de coloração variando desde incolor a preto, passando por tons de verde e marrom. Sua composição química pode variar de um local específico para o outro, de acordo com as variações regionais e locais e dos processos físico-químicos ocorridos durante sua origem geológica, conduzindo assim uma vasta variedade dessas amostras com diferentes propriedades físico-químicas.<sup>3</sup> Desta forma, o petróleo é uma mistura complexa, constituído majoritariamente por

hidrocarbonetos, sendo que os teores de carbono dos diversos tipos de petróleo é, geralmente, entre 83% e 87%, em peso, e para o hidrogênio entre 11% e 14%, em peso.<sup>3</sup>

Sua composição está distribuída entre hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos policíclicos (resinas e asfaltenos). A denominação SARA é utilizada para relacionar as frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos no petróleo e sua caracterização é de acordo com a porcentagem dessas frações no mesmo.<sup>1,2</sup> Além disso, pequenas quantidades de compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e quantidades ainda menores de compostos que contenham componentes metálicos, tais como vanádio, níquel, ferro e cobre também estão presentes.<sup>3,16-20</sup>

Devido à complexidade das diferentes amostras de petróleo a determinação de alguns parâmetros de caracterização físico-química é necessária para propor estratégias de transporte e refino, além de indicar alterações na composição desse óleo de um reservatório para o outro. Desta forma, a distribuição do ponto de ebulição, a salinidade, a densidade, o °API e a sua viscosidade são alguns dos principais parâmetros para caracterização de amostras do petróleo bruto.<sup>3,9</sup> Destaque especial é dado ao °API criado pelo *American Petroleum Institute*, sendo uma forma de expressar a densidade do petróleo, através de um índice adimensional. Sendo assim, quanto maior for a densidade do petróleo, menor será seu °API, ou mais pesado será o petróleo. Desta forma, os petróleos são classificados como leves (°API superior a 31,1), médios (°API 22,3 a 31,1), pesados (°API 22,3 a 10) ou extra-pesados (°API inferior a 10).<sup>20</sup>

Portanto, devido os diferentes tipos de petróleos (com diferentes °API), faz-se necessário o desenvolvimento de procedimentos adequados para a análise de substâncias nessas diferentes variações de matriz.

### 1.1.1. Elementos traço no petróleo

Embora a composição do petróleo seja majoritariamente de hidrocarbonetos a presença de metais e não metais contidos no petróleo, em pequenas quantidades, é verificada, e mesmo em concentrações traço a presença desses elementos influenciam na caracterização e no processo produtivo do mesmo.

Durante a formação geológica do petróleo uma grande quantidade de água salgada é emulsionada ao mesmo, providenciando uma alta salinidade nos poços, isso se deve a grande quantidade de metais e não metais formadores de sais inorgânicos (tais como os cloretos de sódio, magnésio, entre outros).<sup>3,4</sup> Além disso, os metais presentes no petróleo (tais como o níquel e vanádio) também podem ser encontrados sobre a forma de compostos organometálicos aderidos à estruturas porfirínicas.<sup>18,21,22</sup> Os principais metais e não metais encontrados no petróleo bruto são, respectivamente K, Mg, Na, Ca, Cu, Cr, Mg, Fe, Ni, Ti, V, Sr e Cl, S, O, N, entre outros; e eles podem ser de ocorrência natural ou acrescentados durante os processos de produção, transporte e armazenamento.<sup>3,23-26</sup>

Entre os problemas ocasionados pela presença de elementos traço no petróleo podemos citar a corrosão e incrustação nas torres de destilação, obstrução parcial ou total dos dutos de transporte do petróleo, envenenamento de catalisadores, poluição ambiental, interferência no processo de extração e refino, corrosão de caldeiras, instabilidade dos derivados do petróleo, além da migração para as frações mais leves do petróleo durante o refino.<sup>21,26,27</sup> Entretanto, alguns elementos traço (tais como o cromo, vanádio, níquel e molibdênio) são intrínsecos, ou seja, de ocorrência natural durante a formação do petróleo e a presença desses elementos fornecem informações sobre a origem do petróleo, ajudando no rastreamento de derramamentos de petróleos não identificados.<sup>21,28</sup>

Desta forma, o monitoramento desses elementos traço na indústria do petróleo é de grande importância e por tal motivo há uma grande busca de técnicas instrumentais e procedimentos de pré-tratamento para facilitar a determinação desses elementos no petróleo e em seus derivados.

### 1.1.2. Na, Ca, Mg, Sr e Fe no petróleo

De uma forma geral, os elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe estão presentes no petróleo como sais inorgânicos associados a fase aquosa das emulsões óleo/água do petróleo.<sup>3-5</sup> Além disso, o Ca, Mg e o Fe podem estar presentes no petróleo como compostos organometálicos, adsorvidos na interface óleo/água, atuando como estabilizantes dessa emulsão.<sup>3,7,29</sup> Entretanto, o Ca e Mg podem ser adicionados como aditivos ou catalisadores durante o processo de refino ou serem inseridos através da contaminação do contato da lama de perfuração ou da água de produção injetada nos poços durante o processo de exploração (neste último caso também se considera a contaminação pelo Na).<sup>21,22,24</sup>

Vale ressaltar que embora haja a adição desses elementos no petróleo pelos processos mencionados acima, a presença de Na, Ca, Mg, Sr e Fe também é de origem natural do petróleo.<sup>22,24</sup> Sendo assim, entre os metais presentes no petróleo o Na, Ca, Mg, Sr e Fe são os mais comuns e, associados ao seu contraíon cloreto (formando os sais de cloreto) são os principais causadores de corrosão durante o refino.<sup>27,29-32</sup> Logo, a predominância dos sais de cloreto no petróleo deve ser avaliada pois a formação do ácido clorídrico é um dos principais problemas durante o processamento do petróleo.

### 1.1.3. Corrosão gerada pela presença de sais de cloreto

A presença do não metal cloreto na parte aquosa da emulsão óleo/água do petróleo é responsável por problemas associados à corrosão durante o refino e processamento do mesmo.<sup>7</sup> Especula-se que o cloreto esteja associado majoritariamente com os metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe, formando os sais NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub>.<sup>27,30-32</sup> Esses sais contidos no petróleo quando submetidos a altas temperaturas tendem a reagir com o vapor de água produzindo o ácido clorídrico que causa a corrosão nas torres de destilação.<sup>6,10,11,30,31,33</sup> Além disso, a existência de ácidos orgânicos no petróleo (como por exemplo, o ácido naftênico) catalisam os processos de hidrólise dos sais de cloreto à altas temperaturas, acelerando o processo de formação do ácido clorídrico.<sup>11,31</sup> A equação

1 apresenta a formação do ácido clorídrico a partir dos sais de cloreto, onde M pode ser Na, Ca, Mg, Sr e Fe.



Desta forma, a salinidade do petróleo, reportada através dos seus principais sais NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub>, interfere diretamente no refino e processamento do petróleo, sendo um parâmetro importante de ser monitorado nas refinarias. A determinação de cloreto em petróleo pode ser descrita pela norma oficial ASTM D 6470-99 que emprega solventes orgânicos à quente para extração da parte aquosa do petróleo para a posterior análise do cloreto, reportado como NaCl, por potenciometria.<sup>34</sup>

Devido aos problemas de corrosão o petróleo passa por um processo de dessalgação, na plataforma, para retirada do excesso de sais antes de ser levado para a refinaria. Na refinaria, o petróleo é novamente dessalgado com o intuito de reduzir para 5 mg kg<sup>-1</sup> o teor de sais, posteriormente, o petróleo é destilado.<sup>4</sup>

Os processos de dessalgação não garantem isenção completa de sais no petróleo, sendo assim, uma forma de avaliar a presença e os tipos de cloreto no petróleo, como forma de estudar os processos de corrosão, parte do monitoramento do teor dos contraíons do cloreto (Na, Ca, Mg, Sr e Fe). A determinação dos contraíons do cloreto pode ser uma proposta vantajosa devido às dificuldades da determinação do cloreto por ICP OES, visto que essa técnica apresenta altos limites de detecção para o cloreto. Desta forma, não seria possível quantificar o cloreto em amostras de petróleo que apresentassem uma baixa concentração deste elemento.

## 1.2. Técnicas instrumentais para determinação de elementos traço

Diversas técnicas instrumentais baseadas em processos de emissão óptica ou absorção atômica estão sendo empregadas para a determinação de elementos traço. As técnicas espectrométricas mais empregadas são: a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES - *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS - *Inductively coupled plasma mass spectrometry*), a

espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS - *Flame atomic absorption spectrometry*), a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS - *Graphite furnace atomic absorption spectrometry*) e a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS - *High Resolution Continuum Source atomic absorption spectrometry*).

A escolha da técnica analítica apropriada para a determinação de elementos traço deve ser realizada de acordo com alguns parâmetros importantes. Dentre estes parâmetros, a quantidade de amostras, disponibilidade de equipamento, tempo de análise, custo do equipamento, simplicidade, baixos limites de detecção e quantidade de elementos a ser determinados são fatores importantes na escolha do equipamento apropriado para a determinação de elementos traço.<sup>18,21,23,35</sup> As técnicas espectrométricas discutidas neste trabalho serão: a espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

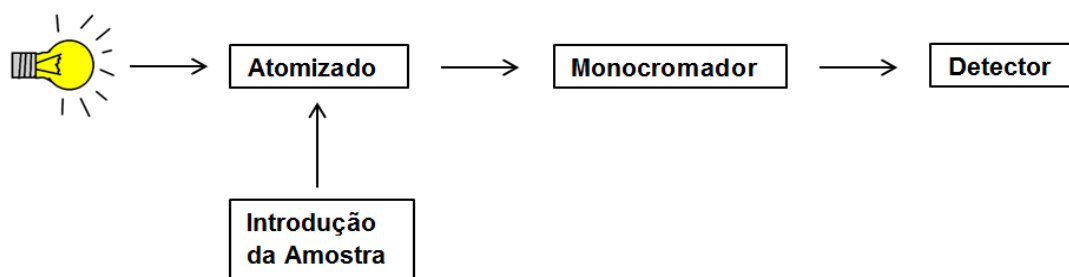
A F AAS é uma técnica analítica usada para a determinação de metais e não metais, usando a absorção de energia na região ultravioleta visível (UV-vis) do espectro eletromagnético. Já o ICP OES é uma técnica usada para a determinação de metais e não metais, usando a emissão de energia na região ultravioleta visível (UV-vis) do espectro eletromagnético. O fenômeno físico da absorção dá-se quando uma quantidade de energia UV-vis é oferecida a um átomo no seu estado fundamental. Já o fenômeno físico da emissão é provocado pela excitação do átomo fundamental por uma fonte térmica ou elétrica. A energia oferecida ao átomo fundamental é absorvida promovendo seus elétrons mais externos (elétrons de valência) a um nível energético superior, levando esse átomo a uma configuração energética menos estável denominada “estado excitado”. Ao voltar ao seu estado fundamental, cada elétron emitirá um fóton de energia, liberando calor ou colidindo com outra partícula.<sup>36,37</sup> Desta forma, a absorção baseia-se na propriedade dos átomos neutros absorverem energia em um determinado comprimento de onda específico do espectro eletromagnético. Já a emissão baseia-se na propriedade dos átomos neutros ou íons em estado gasoso emitirem energia com comprimentos de onda específicos daquela transição eletrônica ocorrida.<sup>38</sup> A espectroscopia estuda essa absorção e emissão de energia e a espectrometria quantifica essa energia

absorvida ou emitida.

A concentração do elemento é estabelecida em função da intensidade do sinal de absorção ou de emissão e a quantificação dos elementos a serem determinados obedece a Lei de Lambert-Beer.<sup>36,37</sup>

### 1.2.1. Espectrometria de absorção atômica em chama

A determinação de elementos traço por meio da F AAS é vantajosa devido ser uma técnica simples, rápida, robusta, precisa e de baixo custo.<sup>21,35,36</sup> A Figura 1 apresenta um esquema geral de um equipamento de F AAS.



**Figura 1.** Equipamento de F AAS.

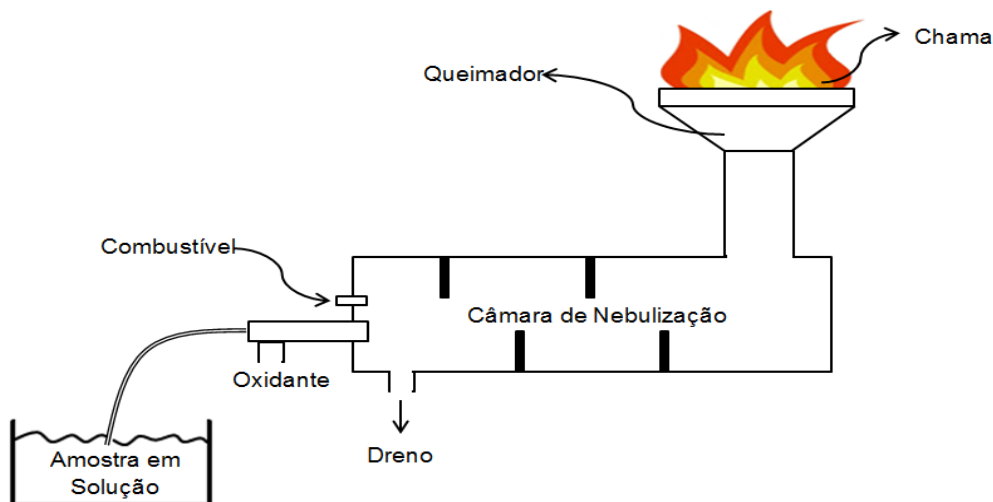
As fontes de radiação são preparadas com o próprio elemento a ser determinado. Desta forma, a lâmpada de cátodo oco (HCL - *Hollow-cathode lamp*) emite somente as linhas de interesse, visto que o elemento a ser determinado absorve somente no comprimento de onda referente a uma de suas linhas de ressonância.<sup>36,39,40</sup>

O monocromador é um instrumento óptico constituído de lentes, espelhos, redes ou prismas com a função de selecionar a radiação num pequeno intervalo de comprimento de onda através de uma fenda (seleciona o comprimento de onda somente do elemento de interesse). Já o detector é o responsável por indicar a existência de algum fenômeno físico e convertê-lo para uma grandeza conhecida, como por exemplo, para uma grandeza digital.<sup>36,39,40</sup>

Existem vários atomizadores utilizados na espectrometria de absorção atômica (AAS - *Atomic absorption spectrometry*) e sua escolha deve ser realizada de acordo com as amostras, disponibilidade de equipamento, tempo de análise,



sensibilidade, entre outros parâmetros. Chama (F AAS), superfície eletrotérmica (GF AAS), geração de hidretos (HG AAS) e vapor frio (CV AAS) são os principais atomizadores empregados na AAS. Destaque especial é dado ao F AAS, pois apresenta rapidez na atomização, poucas interferências e maior robustez da chama. A Figura 2 apresenta um esquema do processo de atomização por chama.



**Figura 2.** Processo de atomização dos elementos a serem determinados pelo atomizador (queimador) de chama.

A amostra é introduzida na câmara de nebulização por meio de um capilar sob efeito venturi ocorrendo sua mistura com o oxidante (geralmente o ar comprimido ou óxido nítrico –  $N_2O$ ) e o combustível (geralmente o acetileno –  $C_2H_2$ ). Usa-se uma pérola de vidro na entrada da câmara de nebulização para quebrar as gotículas maiores visto que a sua presença perturba o sinal e leitura das análises. Depois disso, as gotículas maiores saem pelo dreno enquanto uma pequena quantidade de amostra (cerca de 5%) atinge o queimador. As composições das chamas mais usadas são o ar/ $C_2H_2$  (atinge menores temperaturas) e  $N_2O/C_2H_2$  (alcança maiores temperaturas e é utilizado para atomizar elementos refratários).<sup>36,37,39,40</sup>

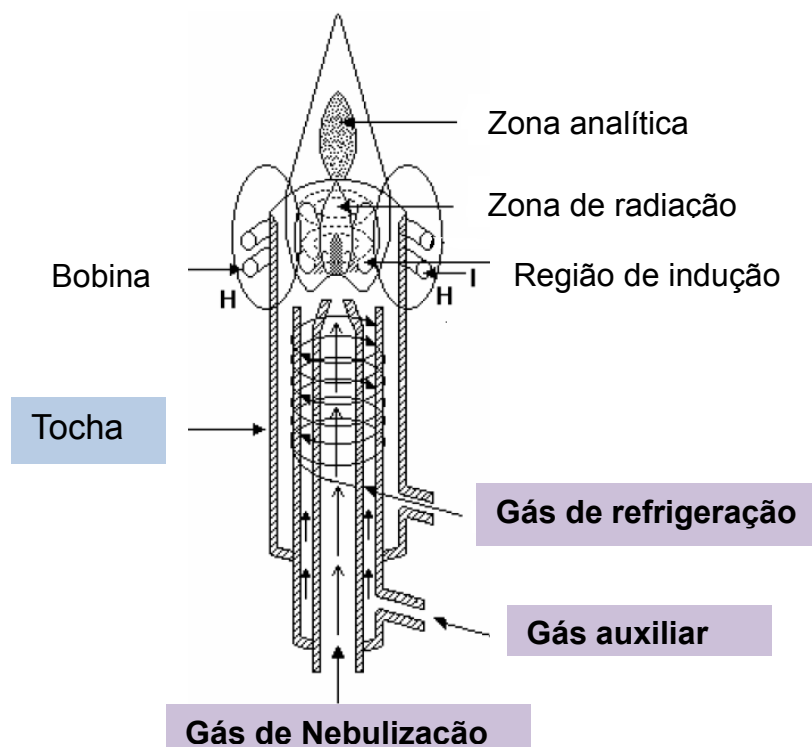
As principais desvantagens da F AAS são a faixa linear relativamente pequena e análise monoelementar (se comparada à técnica ICP OES), além disso, a F AAS necessita-se de um alto volume de amostras, é usada somente para amostras no estado líquido e apresenta alguns tipos de interferências.

As principais interferências não espectrais são: interferências de transporte ou nebulização (provocadas por variação da tensão superficial ou viscosidade interferindo na nebulização das amostras e conseqüentemente no processo de atomização dos elementos), volatilização do analito e ionização (o analito perde um elétron da sua camada de valência, tornando-se um íon, não conseguindo absorver radiação da linha atômica de ressonância). Entretanto, as interferências não espectrais podem ser eliminadas por meio de padronização interna, diluição das amostras, equiparação de matriz, padrões de calibração semelhantes às amostras, adição de reagentes (agentes liberadores e supressores de ionização), mudança da estequiometria da chama e da altura do queimador.<sup>21,36,37,39,40</sup>

### **1.2.2. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado**

A determinação de elementos traço por ICP OES é muito empregada por se tratar de uma técnica rápida, multielementar, precisa, automatizada e com alta sensibilidade, além disso, possui uma grande faixa linear e necessita de pouco volume de amostras para análise.

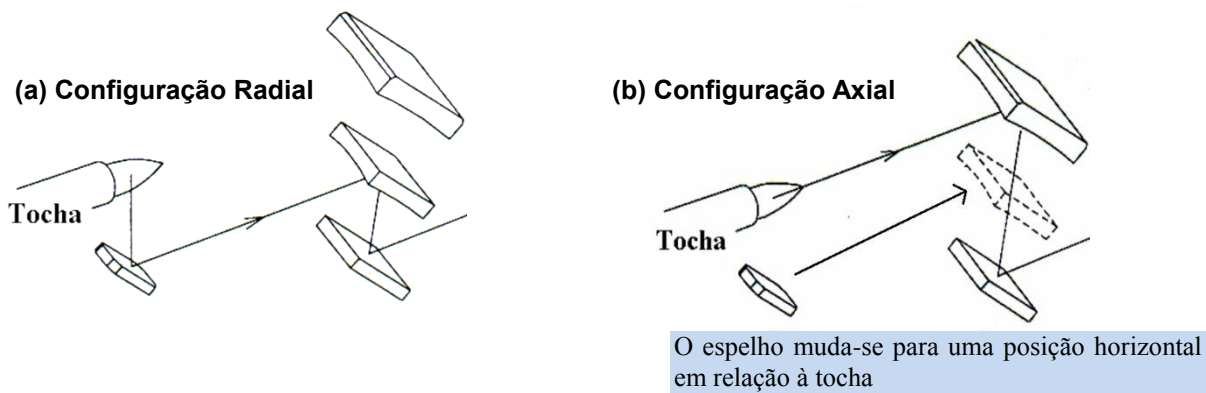
A técnica de ICP OES utiliza o plasma, um gás parcialmente ionizado, como fonte de excitação dos elementos a serem determinados. A temperatura alcançada pelo plasma é suficientemente alta (podendo chegar a 10000 K) para atomizar, ionizar e excitar a maioria dos elementos da tabela periódica. Sua formação se deve a uma descarga elétrica em um gás inerte (geralmente o argônio) em um campo magnético gerado e mantido por uma fonte de alta frequência. Essa descarga elétrica é responsável pela ionização do argônio formando diversas espécies que constituem o plasma (elétrons, átomos neutros de argônio; íons de  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{X}^+$ , íons moleculares,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$  e moléculas MX, OH, NO, Ar, ArN, entre outros).<sup>36,38,40-42</sup> Desta forma, o plasma é a fonte de excitação dos elementos a serem determinados na amostra. A Figura 3 apresenta a tocha na qual o plasma é formado:



**Figura 3.** Representação de uma tocha do ICP OES, onde H representa o campo magnético induzido e I representa a bobina de indução. Adaptada de JARVIS42 apud PETRY (2005).<sup>38</sup>

Os três tubos concêntricos de quartzo que compõe a tocha do ICP OES são responsáveis pela passagem dos gases que formam e sustentam o plasma. O gás de refrigeração é formado por argônio e tem por função isolar termicamente as paredes da tocha, além disso, é responsável pela sustentação do plasma. O gás auxiliar é formado por nitrogênio ou oxigênio comprimido e tem por função manter o plasma num formato apropriado (mantê-lo na ponta da tocha) evitando que a tocha se funda durante as análises. O gás de nebulização é formado por argônio sendo responsável pelo transporte da amostra até o plasma.<sup>38,41</sup> É necessário que todos os gases citados acima sejam de grau de pureza elevado, próprio para análises traço.

A utilização de duas configurações da tocha do ICP OES, axial ou radial, é empregada para a determinação de elementos traço em diferentes situações. A Figura 4 apresenta a configuração da tocha na posição axial e radial.



**Figura 4.** (a) Configuração radial da tocha (b) configuração axial da tocha. Adaptada de Optima 2000 User's Guide PerkinElmer Instrument, affiliates of PerkinElmer LLC, Alemanha, 2000.<sup>43</sup>

Quando a disposição da tocha do plasma em relação ao espelho que recebe o primeiro feixe de radiação emitida está num arranjo radial apenas uma radiação referente a um pequeno ângulo é focalizada (ou seja, o espelho que recebe a radiação está disposto de maneira perpendicular à tocha). Já na configuração axial a disposição da tocha em relação ao espelho que recebe o primeiro feixe de radiação emitida está disposta de maneira horizontal (ao longo do eixo central da tocha).<sup>38</sup>

A configuração radial é mais robusta e recomendada para amostras complexas, elementos em concentrações maiores e para os metais alcalinos. Já a configuração axial é mais sensível e apresenta maior razão sinal/ruído, melhores limites de detecção e quantificação e maior sensibilidade. Porém, a menor faixa de resposta linear devido aos fenômenos de autoabsorção, menor tolerância a amostras complexas e metais alcalinos; e diminuição do sinal analítico quando se utiliza solventes orgânicos são as principais desvantagens da visão axial.<sup>38,41</sup>

Outro aspecto importante do ICP OES é o sistema de introdução de amostra no plasma, sendo isto, uma etapa crítica devido aos problemas de interferências não espectrais provocadas pelo transporte das amostras ao plasma. Por tal motivo, diversos estudos vêm sendo empregados para desenvolver e aplicar sistemas de introdução de amostras eficazes, com nebulizadores e câmaras de nebulização que consigam melhorar a qualidade do aerossol produzido para introdução das amostras no plasma.<sup>12</sup> A introdução de aerossol da amostra no plasma pode afetar a energia requerida para desenvolver os processos físico-químicos de atomização, ionização e excitação das espécies a serem determinadas, levando a extinção do plasma.<sup>38</sup>

Dentre os nebulizadores utilizados para a conversão da amostra em aerossol podemos citar o *Mira Mist*, os nebulizadores concêntricos, *Cross Flow* e *Babington*. Após passar pelo nebulizador o aerossol é levado para as câmaras de nebulização que tem por função eliminar as partículas maiores, mantendo o fluxo de introdução de amostra contínuo. Dentre as câmaras de nebulização mais utilizadas destacam-se as *Scott* e as ciclônicas.

As principais interferências não espectrais do ICP OES são oriundas de mudanças físicas das amostras (viscosidade, densidade e tensão superficial), que alteram a nebulização e transporte das amostras para o plasma. Entretanto, as interferências não espectrais podem ser eliminadas por meio de padronização interna, diluição das amostras, equiparação de matriz, padrões de calibração semelhantes às amostras e correção com modelos matemáticos.<sup>38,41</sup>

As interferências espectrais ocorrem quando outras espécies presentes apresentam linhas espectrais próximas ou coincidentes com a do elemento a ser determinado. A sobreposição parcial de linhas espectrais, radiação de fundo (*background*) e luz dispersiva são os principais tipos de interferências espectrais. Destaque especial é dado à radiação de fundo causada pela presença de linhas iônicas e atômicas muito intensas que são alargadas devido à alta concentração dos elementos na amostra. Além disso, a emissão de bandas moleculares devido à presença de espécies moleculares no plasma contribui para o surgimento das interferências espectrais (os solventes orgânicos podem emitir bandas moleculares devido às ligações de carbono). Entretanto, as interferências espectrais podem ser eliminadas por meio de correções: linha alternativa, correção inter-elementar, subtração do fundo adjacente à linha analítica.<sup>38,40,41</sup>

### 1.3. Determinação de cloreto

A determinação do cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) pode ser realizada empregando métodos clássicos (método de Mohr, Volhard e Fajans) ou técnicas instrumentais (titulação potenciométrica, cromatografia de íons, entre outras).

Os métodos clássicos são empregados por serem rápidos, simples, com baixos custos operacionais e eficientes (quando a concentração do cloreto é

representativa). Entretanto, por ser um método robusto de análise, o limite de detecção do cloreto para o método de Mohr, Volhard e Fajans é alto, sendo necessária a utilização de técnicas mais sensíveis para a determinação de cloreto em amostras em baixa concentração.<sup>36</sup> Nesse sentido, as técnicas instrumentais são empregadas para obter um resultado rápido, preciso e exato; ou quando o cloreto está em pequena concentração nas amostras.

Outra técnica instrumental aplicada na determinação de cloro total em amostras de petróleo é a técnica de ICP OES. Alguns trabalhos determinam o cloro total nas amostras por ICP OES após procedimento de digestão ácida assistida por micro-ondas, garantindo que tanto os cloretos dos sais inorgânicos quanto os cloretos presentes na matriz orgânica sejam determinados.<sup>6,10</sup> Entretanto, conforme mencionado no item 1.1.3 a determinação do cloreto por ICP OES é dificultada por apresentar altos limites de detecção (para o cloreto) e por ser uma técnica cara para análise de um único elemento. Além disso, não são todos os equipamentos que possuem a linha espectral (comprimento de onda) para a determinação de cloro.

A técnica instrumental discutida neste trabalho será a titulação potenciométrica.

### **1.3.1. Titulação potenciométrica**

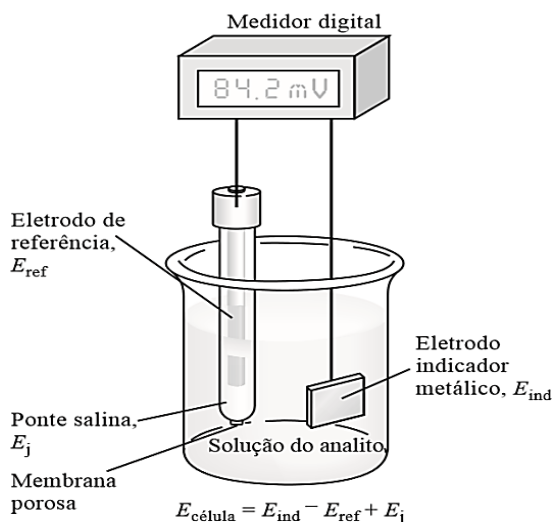
A titulação potenciométrica baseia-se na medida do potencial de células eletroquímicas, sem o consumo apreciável de corrente. Ela é uma técnica bastante empregada em diversas análises por ser uma metodologia simples, de baixo custo e por responder de forma rápida e reprodutível as variações de concentração do analito.<sup>36</sup> O equipamento de medida de potencial das células eletroquímicas é chamado de potenciômetro, sendo o mesmo equipado com um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo para leitura do potencial (voltímetro).

Um eletrodo de referência é uma meia-célula que tem um potencial conhecido, permanecendo constante (sob temperatura constante) mesmo quando há variação da concentração do analito a ser determinado na solução. O eletrodo de referência mais empregado é o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). O mesmo

obedece à equação de Nernst e exibe um potencial constante (retorna ao seu potencial original depois de submetido a pequenas correntes). Já o eletrodo indicador tem um potencial que varia à medida que ocorrem alterações na concentração do analito a ser determinado na solução. Os eletrodos indicadores mais empregados são os de membranas, metálicos e redox. Além disso, a célula eletroquímica necessita de uma ponte salina para manter contato elétrico entre o sistema e prevenir que os componentes da solução se misturem com os componentes do eletrodo de referência.<sup>36,44</sup> A representação de uma célula eletroquímica é demonstrada abaixo:

Eletrodo de referência ( $E_{ref}$ ) | Ponte salina ( $E_j$ ) | Solução do analito | Eletrodo indicador ( $E_{ind}$ ),

Onde  $E_{ref}$ ,  $E_j$  e  $E_{ind}$  são, respectivamente, potencial conhecido do indicador, potencial de junção líquida e potencial do analito a ser determinado. A Figura 5 apresenta um potenciômetro convencional.



**Figura 5.** Potenciômetro equipado com eletrodo indicador metálico e eletrodo de referência de Ag/AgCl de membrana porosa.<sup>36</sup>

A determinação de íons cloreto envolve uma titulação potenciométrica direta (quando se usa a medida de potencial do eletrodo para a determinação de espécies iônicas em solução). Desta forma é empregado um eletrodo indicador metálico que responde à atividade do cloreto, formando um precipitado com o cátion do metal (nesse caso a prata). Já o eletrodo de referência usado é o eletrodo de Ag/AgCl. As

vantagens da titulação potenciométrica em relação aos métodos clássicos são: dispensa o uso de indicadores (que são fontes de erros em amostras coloridas - dificuldade de detecção visual do ponto de viragem), é automatizada, confiável, precisa e mais sensível.<sup>44,45</sup>

#### **1.4. Pré-tratamento de amostras de petróleo para determinação de elementos traço**

A busca de técnicas instrumentais sensíveis e eficazes para a determinação de elementos traço em amostras complexas, como o petróleo, não é o único desafio. Arelado a isso, novos procedimentos estão sendo desenvolvidos com o intuito de melhorar o pré-tratamento das amostras, reduzindo assim os efeitos de matriz e as interferências espectrais ou não-espectrais durante as análises.

O preparo da amostra é uma etapa muito importante para as técnicas espectrométricas visto que a introdução de amostras com alta carga orgânica provoca entupimentos no sistema de introdução de amostra do ICP OES (devido aos depósitos de carbono gerados), redução da energia disponível para ionização e excitação do analito, aumento do sinal de emissão de fundo e instabilidade do plasma, podendo ocasionar sua extinção.<sup>13,46</sup>

A quantidade de amostras, disponibilidade de equipamento, tempo e a técnica instrumental usada após o preparo das amostras são fatores relevantes na escolha do procedimento de pré-tratamento das amostras.<sup>13,47</sup> Outro aspecto importante é o uso de padrões para calibração do equipamento para posterior determinação dos elementos. A compatibilidade dos padrões de calibração com a amostra a ser analisada deve ser levada em consideração, visto que esse fator está ligado com a sensibilidade do procedimento analítico e com a precisão e exatidão dos resultados obtidos durante a análise.<sup>36</sup> Desta forma, um procedimento de preparo de amostra adequado às características das amostras e a técnica de detecção apropriada devem ser empregados.

Dentre os procedimento de preparo de amostras empregados para a posterior determinação de elementos traço em petróleo podemos citar a calcinação, diluição direta com solventes orgânicos, emulsificação, extração à quente com solventes



orgânicos, digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, extração induzida por quebra de emulsões, formação de microemulsões, entre outros.<sup>4,6-8,10,30</sup>

A diluição de amostras de petróleo e de seus derivados em solvente orgânicos é o procedimento de pre-tratamento de amostras mais empregado e com maior simplicidade para introdução direta em equipamentos de plasma indutivamente acoplado (ICP).<sup>12,18,21,26</sup> As vantagens da diluição direta com solventes orgânicos estão associadas ao baixo tempo de preparo das amostras, simplicidade e precisão dos resultados alcançados, além de ser um procedimento menos propenso a contaminações e perdas de analito.<sup>12,18,21,22,26</sup>

Por tal motivo é tão empregado como procedimento para o pré-tratamento de amostras complexas como o petróleo. Devido as suas vantagens esse procedimento é proposto em diversas normas internacionais dedicadas ao preparo de amostras de petróleo e de seus derivados, como por exemplo, as normas D-4951,<sup>48</sup> D-5185<sup>49</sup> e D-7260.<sup>50</sup>

Em contrapartida, a baixa estabilidade do analito após a diluição e a disponibilidade de padrões organometálicos para a construção da curva de calibração (que são mais caros e, portanto, menos disponível nos laboratórios) podem inviabilizar a aplicação desse procedimento de preparo de amostra.<sup>18,21</sup>

Outro problema associado à diluição com solventes orgânicos é desestabilização ou extinção do plasma do ICP OES, frequentes em amostras que contém altos resíduos de carbono, como o caso do petróleo. A elevada quantidade de carbono altera as características do plasma podendo provocar: entupimentos no sistema de introdução de amostra (devido aos depósitos de carbono gerados), redução da energia disponível para ionização e excitação do analito, aumento do sinal de emissão de fundo e instabilidade do plasma (ao romper as ligações dos compostos orgânicos do petróleo é consumido grande quantidade de energia e esse consumo causa instabilidade no plasma e pode até causar a extinção do mesmo).<sup>13,46,51,52</sup> A utilização de solventes orgânicos para a diluição do petróleo elimina a viscosidade do mesmo, mas ainda assim é introduzido no equipamento elevado teor de carbono.

Nesse sentido, Souza *et al.* (2011)<sup>12</sup> determinaram alguns elementos traço por ICP OES, entre eles Ca e Fe, em óleo lubrificante e biodiesel partindo apenas da sua

diluição com xileno e Duyck *et al.* (2002)<sup>26</sup> determinaram alguns elementos traço por ICP MS, entre eles Sr e Fe, em petróleo após diluição com tolueno. Para solucionar os problemas de desestabilização ou extinção do plasma, que são frequentes em amostras que contêm altos resíduos de carbono, eles adicionaram gás oxigênio no plasma durante as análises reduzindo a carga orgânica residual. O oxigênio tem a função de deixar o ambiente mais oxidante favorecendo o processo de combustão do solvente e da amostra orgânica, evitando a extinção do plasma. Entretanto, não são todos os equipamentos que possui essa injeção de oxigênio durante as análises, tornando esse procedimento de preparo de amostra limitado. Sendo assim, as dificuldades na etapa de determinação dos elementos por ICP OES após a diluição direta com solventes orgânicos limitam este procedimento de preparo de amostras para o petróleo.

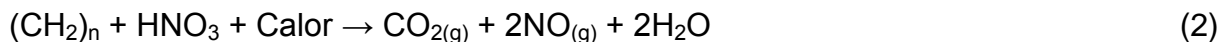
Os procedimentos de preparo abordados neste trabalho serão: a extração à quente com solventes orgânicos (ASTM D 6470-99) e digestão ácida assistida por radiação micro-ondas com cavidade.

#### **1.4.1. Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas com cavidade**

A fim de reduzir os problemas associados com a introdução de amostras com alto teor de carbono no plasma do ICP OES, tem sido desenvolvidos procedimentos para a decomposição que reduzem a carga orgânica dessas amostras. A decomposição das amostras consiste na conversão da matéria orgânica da matriz em uma fase aquosa, através da oxidação (geralmente realizada com o aquecimento da amostra na presença de um ácido mineral concentrado), deixando os elementos a serem determinados na solução ácida em formas inorgânicas simples e apropriadas para análise.<sup>46,47</sup> Os principais procedimentos de decomposição são a calcinação, digestão ácida, combustão das amostras e digestão ácida assistida por radiação micro-ondas com cavidade.

Destaque especial é dado à digestão ácida assistida por radiação micro-ondas com cavidade visto que é uma técnica que apresenta boa eficiência no pré-tratamento de amostras complexas como o petróleo. Além disso, o procedimento é eficiente e rápido se comparado com os outros procedimentos de decomposição, e

por ser realizado em fornos com cavidade diminui a perda de analitos voláteis e reduz problemas de contaminação.<sup>22,53</sup> A equação 2 apresenta a decomposição ácida de um hidrocarboneto de cadeia n, não balanceada.



A produção de calor empregando as radiações micro-ondas se deve a interação da matéria com o campo elétrico da irradiação incidente, originando um movimento dos íons e dos dipolos induzidos ou permanentes das moléculas. Desta forma, o calor produzido é responsável pelo aquecimento das substâncias ou misturas que estão dentro do forno de micro-ondas.<sup>53</sup> As micro-ondas possuem comprimentos de onda entre 0,001 e 1 m e frequências de 0,3 a 300 GHz. São radiações eletromagnéticas, não corpusculares (não possuem massa) e não ionizantes (não possuem energia suficiente para produzir íons, provocar rupturas de ligações químicas ou modificar a estrutura das moléculas).<sup>46,47,53</sup> Sendo assim, as micro-ondas são responsáveis somente por aumentar a agitação das moléculas polares (polarização) liberando energia na forma de calor e, conseqüentemente, aumentando temperatura.

Vale *et al.* (2009)<sup>54</sup> desenvolveram um procedimento usando a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas para a decomposição de amostras de goma obtidas a partir dos depósitos de motores de combustão interna. Usando a digestão ácida assistida por micro-ondas foi possível obter um baixo teor de carbono residual (2,95% de carbono residual) obtido a partir do ICP OES. Duyck *et al.* (2002)<sup>26</sup> desenvolveram um procedimento para a determinação de elementos traço em petróleo por ICP MS após a diluição das amostras em tolueno e posterior nebulização ultrassônica. Para a verificação da eficiência desse procedimento foi utilizada a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas para a decomposição das amostras de petróleo. Os elementos V, Ni, Co, Cu, Mo e Pb foram determinados por ICP MS alcançando resultados concordantes entre os dois procedimentos de preparo de amostra. Low e Zhang (2012)<sup>55</sup> desenvolveram um procedimento usando a digestão ácida assistida por micro-ondas para a decomposição de amostras de carvão. Os elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe, entre outros, foram determinados por ICP OES alcançando baixos limites de quantificação (0,7; 2,3; 0,4; 0,01 e 0,3  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Na, Ca, Mg, Sr e Fe, respectivamente).

Um dos principais problemas associados à utilização da digestão ácida assistida por radiação micro-ondas é a utilização de ácidos concentrados que são corrosivos e perigosos. Trabalhar com ácidos concentrados sob altas pressões e temperaturas expõe o analista a situações de elevada periculosidade. Além disso, a utilização de ácidos concentrados implica no surgimento de interferências espectrais (aumento do *background*) e soluções com elevada concentração ácida podem danificar os equipamentos ICP OES utilizados para a determinação dos elementos.

Desta forma, outra alternativa para reduzir a matéria orgânica da matriz do petróleo é a combustão induzida por micro-ondas (MIC) que se baseia na decomposição da amostra através de uma combustão induzida pela radiação micro-ondas. As amostras são embaladas em filmes de polietileno e colocadas num suporte de quartzo posicionado no interior dos frascos de quartzo. Uma solução de nitrato de amônio é usada para auxiliar na ignição da combustão e o  $\text{HNO}_3$  é utilizado como solução absorvente.<sup>6,7,10</sup> Neste sentido, Pereira *et al.* (2009)<sup>6</sup> desenvolveram um procedimento usando MIC para decomposição de amostras de petróleo para posterior determinação de Cl e S por ICP OES e por Cromatografia de íons. Já Pereira *et al.* (2008)<sup>10</sup> usaram a MIC para decomposição de coque de petróleo para posterior determinação de Cl por cromatografia de íons.

Portanto, a decomposição de amostras empregando a radiação micro-ondas vem sendo bastante usada para simplificar e tornar a matriz das amostras mais disponível para ser introduzida nos equipamentos de análise. Entretanto, o forno micro-ondas utilizado para decomposição de amostras de petróleo por digestão ácida e por MIC deve ser equipado com um rotor com frascos de quartzo. Logo, isso deixa o equipamento mais caro e, conseqüentemente, menos disponível nos laboratórios. Por outro lado, a utilização de frascos de teflon, mais acessíveis, menos caros e largamente empregados para diversas amostras, não deve ser empregada para amostras com alta carga orgânica, como o petróleo, pois sob altas pressões e temperaturas o petróleo pode interagir com os frascos de teflon ocasionando contaminação e riscos de explosões.

#### 1.4.2. Extração à quente com solventes orgânicos

A extração à quente com solventes orgânicos é um procedimento aplicado para a determinação de cloreto (sais de cloreto) em produtos de petróleo e seus derivados, e também pode ser aplicado à amostras de óleos comestíveis. O procedimento de análise é estabelecido pela norma ASTM D 6470-99<sup>34</sup>: O petróleo é homogeneizado e uma alíquota é pesada e diluída com xileno a 65 °C. A adição de álcool isopropílico, acetona e água à mistura e o aquecimento em um frasco extrator permite a formação de duas fases, uma aquosa (denominada extrato aquoso) e outra orgânica. Após a extração dos sais de cloreto para a fase aquosa a determinação do cloreto é feita por titulação potenciométrica e os resultados são reportados em  $\text{mg kg}^{-1}$  de NaCl no petróleo. O limite de detecção do potenciômetro é de 0,0002% m/m de NaCl ( $2,0000 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Como mencionado no item 1.1.3 a presença de cloreto no petróleo resulta na corrosão das torres de destilação e, por tal motivo, a determinação da salinidade do petróleo é importante para planejar as estratégias de dessalgação do mesmo (lembrando que o petróleo deve ser dessalgado com o intuito de reduzir para  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  o teor de sais antes de ser destilado).<sup>4</sup> Entretanto, a extração à quente por solventes orgânicos depende fortemente do contato dos solventes com as amostras. Sendo assim, para petróleos pesados (°API 22,3 a 10) ou extra-pesados (°API inferior a 10) a eficiência da mistura dos solventes com o petróleo é dificultada fornecendo resultados com baixa precisão e exatidão. Além disso, o uso de uma norma padronizada não garante o sucesso da análise, já que tal norma não funciona com a mesma eficiência para os diversos tipos de petróleo. Desta forma, modificações e adaptações da norma ASTM D 6470-99 foram propostas por Morigaki *et al.* (2010)<sup>4</sup> a fim de obter uma extração eficiente dos sais do petróleo para a fase aquosa e atender a uma gama maior de amostras de petróleo. As modificações feitas na norma ASTM D 6470-99 foram: o volume do frasco extrator de 2 L (a norma ASTM D 6470-99 usa um frasco extrator de 0,5 L) e o tempo de extração do petróleo (o aumento do tempo de extração do petróleo para amostras com maiores salinidades aumenta a eficiência de extração, se comparado a norma ASTM D 6470-99). Os resultados obtidos nos testes de recuperação para petróleos

intermediários e pesados usando a norma ASTM D 6470-99 modificada, apresentaram eficiência de 89 a 90% de extração de cloretos, sendo mais eficiente se comparado ao método ASTM D 6470-99 tradicional.<sup>4,34</sup>

Entre os sais presentes no petróleo, os cloretos de sódio, cálcio, magnésio, estrôncio e ferro são os mais comuns e quando extraídos pela norma ASTM D 6470-99 os mesmos migram para a fase aquosa.<sup>27</sup> Acredita-se que os cloretos estejam majoritariamente na fase aquosa do petróleo, associados ao Na, Ca, Mg, Sr e Fe, formando os principais e mais abundantes sais inorgânicos no petróleo.<sup>27,29-32</sup> Desta forma, os principais contraíons do cloreto (Na, Ca, Mg, Sr e Fe) podem ser determinados no extrato aquoso do petróleo inferindo indiretamente a concentração do cloreto presente no petróleo.

Nesse sentido, a determinação de elementos traço por ICP OES é amplamente utilizada, devido à alta sensibilidade, baixos limites de detecção e, principalmente, possibilidade de análise multielementar.<sup>36,56</sup> Contudo, nenhum estudo relata o emprego dessa técnica para o monitoramento do cloreto a partir da determinação dos seus principais contraíons nos extratos aquosos de petróleo. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura destaca a determinação direta de metais e não metais no petróleo e em seus derivados após diluição com solventes orgânicos,<sup>12,26,51,57</sup> ou após digestão por micro-ondas.<sup>6,7,10,32,58</sup> Entretanto, os problemas associados à diluição direta com solventes orgânicos (citados no item 1.4) e à digestão do petróleo (citados no item 1.4.1) impulsionaram a busca de outros procedimentos de preparo de amostras de petróleo. Além disso, a extração à quente com solventes orgânicos é um procedimento mais econômico se comparado ao procedimento de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas. Somado a isso, as refinarias de petróleo já possuem todo o sistema com frascos extratores implantados nas suas unidades de refino, sendo mais viável a aplicação desse procedimento de pré-tratamento de amostra. Sendo assim, a determinação indireta do cloreto a partir dos seus contraíons no extrato aquoso do petróleo é uma proposta bastante vantajosa e promissora.

No entanto, a fase aquosa extraída contém um alto teor salino que interfere significativamente na sensibilidade e robustez do ICP OES.<sup>13</sup> Além disso, a carga orgânica migrada para fase aquosa do extrato, devido ao próprio petróleo e aos

solventes orgânicos usados para extração, interfere na estabilidade do plasma e na sensibilidade do equipamento. Desta forma, emprega-se a diluição dos extratos aquosos para minimizar as interferências da matriz. Em contrapartida, a concentração dos elementos diminui à medida que os extratos aquosos são diluídos, sendo necessário o uso de uma técnica analítica que possua baixos limites de detecção e boa sensibilidade. Portanto, a determinação dos contraíons do cloreto por ICP OES deve ser realizada em condições operacionais que ofereçam uma boa intensidade do sinal e uma baixa interferência para os mesmos.

### **1.5. Planejamento e otimização de experimentos**

A estatística aliada à ciência, em destaque a química, vem tornando-se uma ferramenta eficaz e eficiente no tratamento dos dados gerados em um processo ou análise química. Entretanto, o tratamento de dados empregando os métodos tradicionais univariados está em desuso por não considerar a existência da interação entre as variáveis que influenciam na resposta final de um experimento, processo ou análise.<sup>36,59,60</sup> Consequentemente, o emprego de métodos estatísticos multivariados vem sendo estudado como forma de identificar as interações entre as variáveis de um processo, permitindo resultados mais precisos e confiáveis, e menos tendenciosos.

Nesse sentido, a quimiometria vem se destacando como uma poderosa ferramenta multivariada baseada na aplicação de técnicas estatísticas a problemas químicos com intuito de planejar e otimizar os experimentos alcançando informações mais ricas sobre o sistema em estudo. Outro aspecto importante é o fato das variáveis do sistema serem tratadas com o mesmo grau de importância e otimizadas simultaneamente. Além disso, a localização das condições ótimas de um determinado sistema de estudo, o número reduzido de experimentos, a economia de tempo e a redução de custos faz com que a quimiometria se estabeleça como uma nova subdivisão da química. Sendo assim, o planejamento dos experimentos a ser realizado é a essência da quimiometria, visto que o sucesso da análise depende de um bom planejamento e uma boa otimização.<sup>59-63</sup>

Os principais planejamentos empregados para estes fins são: Planejamento

fatorial completo, planejamento composto central (CCD – *Central composite design*) e matriz Doehlert. Além disso, o emprego da metodologia de superfície de resposta (RSM – *Response surface methodology*) e da análise de variância (ANOVA – *Analysis of variance*) permite, respectivamente, a construção de modelos matemáticos e a validação dos mesmos.

Por fim, diversos trabalhos são encontrados na literatura empregando planejamento e otimização de experimentos<sup>9,12,14,23,54,61,63-71</sup> indicando o avanço da estatística multivariada, representada como quimiometria, no tratamento de problemas químicos.

### 1.5.1. Planejamento Fatorial Completo

Os Planejamentos fatoriais são usados na fase inicial (chamada de triagem) tendo como objetivo selecionar as variáveis experimentais e suas interações que mais influenciam na resposta de interesse. Entretanto, as variáveis em estudo devem ser estatisticamente independentes (não exibir correlação dependente ou inversamente dependente uma com as outras) e não deve rejeitar a possibilidade de alguma interação entre essas variáveis.<sup>59,60,62,63</sup> Os planejamentos experimentais mais empregados na etapa de triagem das variáveis são: o planejamento fatorial fracionário (geralmente usado quando há mais de quatro variáveis a serem estudadas) e o planejamento fatorial completo (geralmente usado quando há quatro ou menos de quatro variáveis a serem estudadas). Estes planejamentos são indicados para a fase inicial do procedimento experimental devido sua simplicidade, rapidez e por permitir a construção de modelos lineares simples (através do método dos mínimos quadrados) que geram superfícies de respostas planas. Entretanto, quando se obtém um estudo no qual os dados geram modelos quadráticos deve-se optar pelos planejamentos de segunda ordem, conforme será descrito nos itens 1.5.2, 1.5.3 e 1.5.4.<sup>59,62</sup>

Destaque especial é dado ao planejamento fatorial completo  $2^k$  (onde 2 indica o número de níveis estudados – um nível inferior e outro superior; e k indica o número de variáveis estudadas) por ser o planejamento mais simples usado na etapa de triagem. A Tabela 1 apresenta a matriz usada para o planejamento fatorial



completo  $2^k$  com três variáveis ( $k = 3$ ).

**Tabela 1.** Matriz usada para o planejamento fatorial completo  $2^3$ : Triagem de três variáveis  $X_{(1)}$ ,  $X_{(2)}$  e  $X_{(3)}$  de um sistema qualquer.

Experimentos	Variáveis		
	$X_{(1)}$	$X_{(2)}$	$X_{(3)}$
1 – 9	-	-	-
2 – 10	+	-	-
3 – 11	-	+	-
4 – 12	+	+	-
5 – 13	-	-	+
6 – 14	+	-	+
7 – 15	-	+	+
8 – 16	+	+	+

Para evitar resultados tendenciosos os experimentos são realizados de forma aleatória e em duplicata para estimar o erro experimental.<sup>62</sup>

Após a realização dos experimentos de triagem, as variáveis significativas são selecionadas e um planejamento de segunda ordem é aplicado para otimizá-las, encontrando a melhor resposta para o sistema em estudo.

### 1.5.2. Planejamento composto central

O planejamento composto central (CCD) tem por função otimizar as variáveis que foram selecionadas como as mais significativas na etapa de triagem. Além disso, como o CCD é um planejamento mais completo e quadrático, pode-se determinar uma função estabelecida entre a resposta analítica e as variáveis significantes do processo, possibilitando obter os valores otimizados das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada.<sup>59,62,71</sup>

O CCD é uma ampliação do planejamento fatorial completo adicionado a pontos axiais, também conhecido como planejamento em estrela (que fornecem os coeficientes do modelo quadrático), e a pontos centrais (usados para estimar o erro

padrão conforme será descrito no item 1.5.5).<sup>60,62,72</sup>

O número de experimentos a ser realizados na etapa de otimização usando o CCD é dado pela equação 3:

$$2^k + 2k + n \quad (3)$$

Onde  $k$  indica o número de variáveis estudadas e  $2^k$ ,  $2k$  e  $n$  são, respectivamente, os números de experimentos referentes ao planejamento fatorial completo, ao planejamento axial e ao ponto central. As Tabelas 2 e 3 apresentam duas matrizes CCD representadas pelo planejamento fatorial  $2^k$  adicionado ao planejamento em estrela e a um ponto central, onde  $\alpha = \sqrt[4]{(2)^k}$ .

**Tabela 2.** Matriz usada para o planejamento composto central com duas variáveis ( $k = 2$ ): Otimização de duas variáveis  $X_{(1)}$  e  $X_{(2)}$  de um sistema qualquer.

Experimentos	Variáveis		Planejamento
	$X_{(1)}$	$X_{(2)}$	
1	-1	-1	Planejamento Fatorial
2	1	-1	
3	-1	1	
4	1	1	
5	0	0	Ponto Central
6	$-\alpha$	0	
7	$\alpha$	0	Pontos Axiais
8	0	$-\alpha$	
9	0	$\alpha$	

Neste caso, com duas variáveis ( $k = 2$ ), o número de níveis para ambas as variáveis  $X_{(1)}$  e  $X_{(2)}$  é 5 (0, 1, -1, 1,41, -1,41). O mesmo acontece para a matriz CCD, com três variáveis ( $k = 3$ ), apresentada na Tabela 3, na qual se tem 5 níveis (0, 1, -1, 1,68 e -1,68) para cada variável  $X_{(1)}$ ,  $X_{(2)}$  e  $X_{(3)}$ .

**Tabela 3.** Matriz usada para o planejamento composto central com três variáveis ( $k = 3$ ): Otimização de três variáveis  $X_{(1)}$ ,  $X_{(2)}$  e  $X_{(3)}$  de um sistema qualquer.

Experimentos	Variáveis			Planejamento
	$X_{(1)}$	$X_{(2)}$	$X_{(3)}$	
1	-1	-1	-1	Planejamento Fatorial
2	1	-1	-1	
3	-1	1	-1	
4	1	1	-1	
5	-1	-1	1	
6	1	-1	1	
7	-1	1	1	
8	1	1	1	
9	0	0	0	Ponto Central
10	$-\alpha$	0	0	
11	$\alpha$	0	0	Pontos Axiais
12	0	$-\alpha$	0	
13	0	$\alpha$	0	
14	0	0	$-\alpha$	
15	0	0	$\alpha$	

A partir da matriz CCD obtém-se um polinômio usado para descrever o modelo quadrático, estabelecendo uma função entre as variáveis  $X_{(1)}$ ,  $X_{(2)}$  e  $X_{(3)}$  e a resposta gerada  $Y$ . Para evitar resultados tendenciosos os experimentos são realizados de forma aleatória e a estimativa do erro experimental é realizada por replicatas do ponto central.<sup>62</sup> As equações 4 e 5 apresentam os polinômios usados para a otimização de duas variáveis ( $X_{(1)}$  e  $X_{(2)}$ ) e três variáveis ( $X_{(1)}$ ,  $X_{(2)}$  e  $X_{(3)}$ ).

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3(X_1)^2 + b_4(X_2)^2 + b_5X_1X_2 \quad (4)$$

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4(X_1)^2 + b_5(X_2)^2 + b_6(X_3)^2 + b_7X_1X_2 + b_8X_1X_3 + b_9X_2X_3 + b_{10}X_1X_2X_3 \quad (5)$$

Onde  $b_0$  é o valor da média dos pontos centrais e  $b_1$  até  $b_{10}$  são os coeficientes do modelo a serem determinados. Os coeficientes da equação do

modelo são obtidos por meio da equação 6.

$$b = (X^t X)^{-1} (X^t Y) \quad (6)$$

Onde  $X$  é a matriz de contraste,  $X^t$  é a transposta de  $X$  e a matriz  $Y$  é a média das intensidades normalizadas.<sup>62</sup> Desta forma, é possível obter os valores otimizados, denominados pontos críticos do experimento, aplicando às equações 4 e 5 uma derivada parcial em relação às variáveis  $X_{(1)}$ ,  $X_{(2)}$  e  $X_{(3)}$  e igualando a derivada à zero.

### 1.5.3. Matriz Doehlert

A matriz Doehlert tem a mesma função do CCD: é um planejamento de segunda ordem (quadrático) usado para otimizar as variáveis que foram selecionadas como as mais significativas na etapa de triagem. Além disso, a matriz Doehlert necessita de um menor número de experimentos se comparado ao CCD e o domínio da vizinhança é mais bem explorado pelo ajuste de poucos experimentos às variáveis estudadas, tornando-a um planejamento mais eficiente. Este ajuste dos experimentos refere-se ao fato de adicionar uma quantidade diferenciada de níveis experimentais a cada variável, priorizando as variáveis mais críticas ou sujeitas a certas restrições, como custo ou limitações instrumentais.<sup>60,65,73</sup>

O número de experimentos a ser realizados na etapa de otimização usando a matriz Doehlert é dado pela equação 7:

$$k^2 + k + n \quad (7)$$

Onde  $k$  indica o número de variáveis estudadas e  $n$  é o número de experimentos no ponto central. Entretanto, as matrizes Doehlert são pré-estabelecidas e suas construções não são triviais como o planejamento fatorial completo e o CCD.<sup>60</sup> As Tabelas 4 e 5 apresentam as Matrizes Doehlert para duas e três variáveis.

**Tabela 4.** Matriz Doehlert para duas variáveis. Otimização de duas variáveis  $X_{(1)}$  e  $X_{(2)}$  de um sistema qualquer.

Experimentos	Variáveis	
	$X_{(1)}$	$X_{(2)}$
1	0	0
2	1	0
3	0,5	0,866
4	-1	0
5	-0,5	-0,866
6	0,5	-0,866
7	-0,5	0,866

Neste caso, com duas variáveis, o número de níveis para as variáveis  $X_{(1)}$  e  $X_{(2)}$  é, respectivamente 5 (0, 0,5, -0,5, 1 e -1) e 3 (0, 0,866 e -0,866), o que permite avaliar as variáveis consideradas mais importantes com um maior número de experimentos. O mesmo acontece para a matriz Doehlert apresentada na Tabela 5 na qual se têm 5, 7 e 3 níveis para as variáveis  $X_{(1)}$ ,  $X_{(2)}$  e  $X_{(3)}$ , respectivamente.

**Tabela 5.** Matriz Doehlert para três variáveis. Otimização de três variáveis  $X_{(1)}$ ,  $X_{(2)}$  e  $X_{(3)}$  de um sistema qualquer.

Experimentos	Variáveis		
	$X_{(1)}$	$X_{(2)}$	$X_{(3)}$
1	0	0	0
2	1	0	0
3	0,5	0,866	0
4	0,5	0,289	0,817
5	-1	0	0
6	-0,5	-0,866	0
7	-0,5	-0,289	-0,817
8	0,5	-0,866	0
9	0,5	-0,289	-0,817
10	-0,5	0,866	0
11	0	0,577	-0,817
12	-0,5	0,289	0,817
13	0	-0,577	0,817

A partir da matriz Doehlert obtém-se um polinômio usado para descrever o modelo quadrático, estabelecendo uma função entre as variáveis  $X_{(1)}$ ,  $X_{(2)}$  e  $X_{(3)}$  e a resposta gerada  $Y$  (de igual forma ao mencionado no item 1.5.2). Para evitar resultados tendenciosos os experimentos são realizados de forma aleatória e a estimativa do erro experimental é realizada por replicatas do ponto central.<sup>60,73</sup>

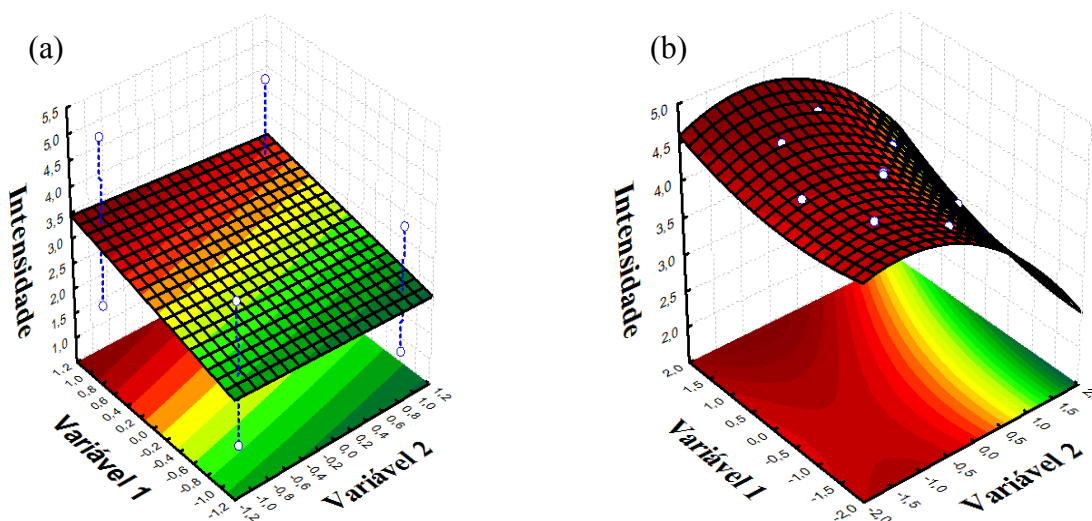
#### 1.5.4. Metodologia da superfície de resposta

Após obter o polinômio gerado por um modelo quadrático (CCD, Doehlert, entre outros), são empregadas superfícies de respostas para otimização das variáveis mais significativas do sistema em estudo.

Neste sentido, a RSM é usada para descrever os modelos de regressão obtidos pelos resultados de um planejamento multivariado. Tanto modelos lineares (planejamentos usados na etapa de triagem) quanto modelos quadráticos

(planejamentos usados na etapa de otimização) podem ser descritos pelas RSM. Sendo assim, a RSM permite explorar, modelar ou deslocar o sistema em estudo para determinar os valores das variáveis que produzirão a melhor resposta, ou seja, encontrar a melhor região da RSM definida por essas variáveis.<sup>60,62</sup>

A Figura 6 apresenta, respectivamente, as RSM de um modelo linear e modelo quadrático de duas variáveis 1 e 2.



**Figura 6.** Representação das RSM de (a) primeira ordem - modelo linear e (b) segunda ordem - modelo quadrático.

As RSM descrevem como a resposta de interesse varia em função das variáveis 1 e 2 em estudo, permitindo avaliar e prever o que ocorre com as mesmas dentro de todo o domínio experimental. A diferença entre as RSM está relacionada com o grau do polinômio (primeira ordem - linear ou segunda ordem - quadrático) usado para descrevê-las. Desta forma, os planejamentos fatoriais de dois níveis (completos ou fracionários) usados na etapa de triagem podem estimar apenas os efeitos principais e de suas interações, gerando assim, uma RSM plana. Já os planejamentos CCD e Matriz Doehlert além de estimar os efeitos principais e suas interações, informam o grau de curvatura, gerando uma RSM quadrática.<sup>60,62</sup>

### 1.5.5. Análise de variância

O modelo matemático (polinômio e RSM) gerado por um planejamento multivariado deve apresentar boas estimativas para os coeficientes do modelo, fornecendo uma boa regressão e pouca falta de ajuste. Neste sentido, a ANOVA é empregada para a validação desse modelo matemático, garantindo a adequação do mesmo às respostas obtidas experimentalmente e avaliando numericamente a qualidade do seu ajuste.<sup>59,62,74-76</sup> Após obter o modelo matemático, sua validação é empregada conforme discutido abaixo: Num primeiro instante, deve ser realizado a decomposição algébrica dos desvios das respostas experimentais em relação à resposta média ( $y - y_{med}$ ). A equação 8 apresenta a decomposição de  $y - y_{med}$  em  $y_{est} - y_{med}$  e  $y - y_{est}$ .<sup>62</sup>

$$(y - y_{med}) = (y_{est} - y_{med}) + (y - y_{est}) \quad (8)$$

Onde  $y$  é a resposta experimental,  $y_{med}$  é a média das réplicas do ponto central e  $y_{est}$  é a resposta estimada ou prevista pelo modelo matemático (onde  $y_{est} = Xb$ , obtida pela multiplicação da matriz de contraste ( $X$ ) pelos coeficientes do modelo ( $b$ )).

A previsão dos resultados (valores estimados) obtidos por um modelo que seja adequado deve apresentar uma resposta experimental ( $y$ ) o mais próximo possível da resposta estimada pelo modelo ( $y_{est}$ ). Desta forma, se  $y \sim y_{est}$  têm-se  $(y - y_{est}) \sim 0$  e, conseqüentemente,  $(y - y_{med}) \sim (y_{est} - y_{med})$ , indicando que os desvios previstos pelo modelo ( $y_{est} - y_{med}$ ) são semelhantes aos desvios dos valores experimentais ( $y - y_{med}$ ).

O somatório dos termos da equação 8 elevados ao quadrado são denominados de somas quadráticas dos desvios e são utilizados para determinar o coeficiente de regressão ( $R^2$ ) do modelo matemático desenvolvido. A equação 9 apresenta a soma quadrática dos desvios do modelo matemático.<sup>62</sup>

$$\sum(y - y_{med})^2 = \sum(y_{est} - y_{med})^2 + \sum(y - y_{est})^2 \quad (9)$$

O termo  $\sum(y - y_{med})^2$  da equação 9 refere-se a soma quadrática total dos desvios em torno da média ( $SQ_T$ ), o termo  $\sum(y_{est} - y_{med})^2$  refere-se a soma quadrática da regressão ( $SQ_R$ ) e o termo  $\sum(y - y_{est})^2$  refere-se a soma quadrática residual ( $SQ_r$ ).<sup>62</sup> O coeficiente de regressão ( $R^2$ ) do modelo matemático é dado pela



razão da  $SQ_R$  pela  $SQ_T$ , conforme apresentada na equação 10.<sup>62</sup>

$$R^2 = SQ_R / SQ_T \quad (10)$$

Analisando as equações 9 e 10 pode-se observar que quanto mais próximo o  $R^2$  estiver de 1, melhor será o ajuste do modelo às respostas experimentais e menor será o resíduo, visto que se  $SQ_R \sim SQ_T$  a soma quadrática residual será próxima a zero ( $SQ_r \sim 0$ ).

Para verificar se o modelo de regressão representado pelo  $R^2$  possui significância estatística deve-se dividir a  $SQ_R$  e  $SQ_r$  pelos seus respectivos graus de liberdades ( $\nu$ ), gerando assim, as médias quadráticas, representadas por  $MQ_R$  e  $MQ_r$ , respectivamente.<sup>62</sup> A equação 11 apresenta o teste F aplicado para verificar a significância estatística do modelo matemático.<sup>62</sup>

$$F = MQ_R / MQ_r \quad (11)$$

Onde  $MQ_R$  é a média quadrática da regressão e  $MQ_r$  é a média quadrática residual.

O F calculado é comparado com o F tabelado (considerando os graus de liberdade referentes à regressão e aos resíduos). Desta forma, para o modelo ser considerado estatisticamente correto deve-se considerar o F calculado maior que 5 vezes o F tabelado. Porém, o teste F aplicado à regressão e aos resíduos não é suficiente para considerar que o modelo está estatisticamente correto.<sup>62</sup> Sendo assim, deve-se avaliar a falta de ajuste e o erro puro (conforme será demonstrado no item 4.1.1).

## 1.6. Reconhecimento de padrões

O reconhecimento de padrões, a calibração multivariada e o planejamento de experimentos (este último mencionado no item 1.5) são as três grandes subdivisões da quimiometria. Neste sentido, a utilização de métodos matemáticos, estatísticos e computacionais associados a problemas químicos vem sendo empregada para a interpretação e investigação de um conjunto de dados de forma multivariada. Os métodos estatísticos multivariados identificam o efeito das interações entre as variáveis sobre o conjunto de dados, viabilizando a obtenção de mais informações e de resultados menos tendenciosos.<sup>77-79</sup>

Destaque especial é dado ao reconhecimento de padrões empregado para agrupar os dados que são similares entre si, organizando-os de forma a obter o efeito de cada variável e suas interações sobre o conjunto de dados. Desta forma, o grande número de experimentos (gerando um grande conjunto de dados) somados ao número elevado de variáveis que afetam o sistema em estudo faz com que o uso do reconhecimento de padrões seja uma proposta vantajosa para facilitar a interpretação dos resultados obtidos.<sup>77-79</sup>

Os métodos de reconhecimento de padrões (conhecidos também como análise exploratória) empregados para estes fins são: Análise de componentes principais (PCA – *Principal component analysis*), análise de agrupamento hierárquico (HCA - *Hierarchical cluster analysis*) e Análise de discriminantes lineares (LDA - *Linear discriminant analysis*). Além disso, os métodos de reconhecimento de padrões podem ser classificados como não supervisionados (nenhuma informação a priori com relação à identidade das amostras é levado em conta) e supervisionados (consideram um conhecimento prévio das amostras).<sup>79</sup>

Diversos trabalhos são encontrados na literatura empregando os métodos de reconhecimento de padrões<sup>9,79-85</sup> para a classificação de diversos tipos de amostras indicando o avanço da estatística multivariada, representada como quimiometria, no tratamento de problemas químicos.

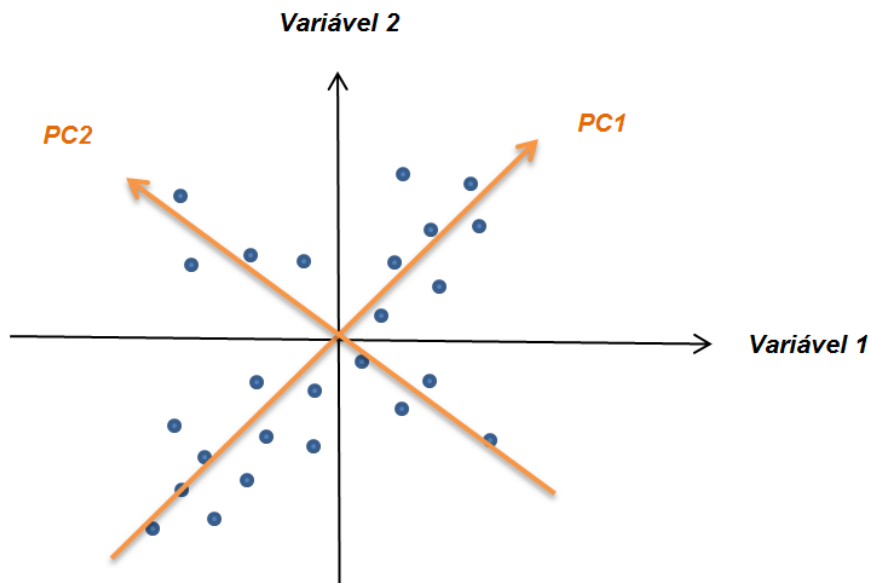
### **1.6.1. Métodos não supervisionados**

A PCA e a HCA são métodos não supervisionados de classificação de amostras usados para o agrupamento dos dados e interpretação dos resultados de forma multivariada.<sup>79</sup>

A HCA é usada para verificar a similaridade entre as amostras, agrupando-as de acordo com a proximidade entre as suas semelhanças e diferenças, representando-as por meio de um gráfico bidimensional chamado de dendograma, conforme será apresentado no item 4.4. Já a PCA é usada para reduzir a dimensionalidade dos dados originais, empregando combinações lineares destas variáveis, mantendo a maior variabilidade ou variância (informação) possível dos dados. Desta forma, os dados originais são projetados em dimensões menores

(chamadas de componentes principais – PCs) por meio de operações com matrizes, gerando os gráficos de escores e *loadings* (mencionados no item 4.4).<sup>80</sup>

A Figura 7 apresenta a variabilidade dos dados representada por duas PCs, chamadas de PC1 (componente principal) e PC2 (componente secundária).



**Figura 7.** Variabilidade dos dados representada pela PC1 e PC2

A PC1 é a projeção que melhor representa a variabilidade dos dados e a PC2 é perpendicular (ortogonal) a componente principal, sendo esta responsável por ser a segunda componente que mais abrange a variabilidade dos dados. Caso fossem necessárias mais PCs para representar a variabilidade dos dados, elas seriam ortogonais entre si e abrangeriam menor variabilidade. Desta forma, como a PCA reduz a dimensionalidade dos dados originais é imprescindível que um número reduzido das novas variáveis geradas (PCs) consiga representar a máxima variabilidade dos dados.<sup>81</sup>

### 1.6.2. Métodos supervisionados

A LDA é um método supervisionado de classificação de amostras usado para o agrupamento dos dados e interpretação dos resultados de forma multivariada. Por ser um método supervisionado uma vez construído o modelo é possível prever as novas amostras inseridas ao conjunto de dados iniciais, podendo prevêê-las e

classificá-las.

O principal objetivo da LDA é obter um modelo matemático, por meio de combinações lineares, que minimizam as variações dentro um mesmo grupo de amostras e maximizam as diferenças entre os grupos diferentes, discriminando os grupos em estudo. Essa combinação linear gera o modelo matemático, chamado de função discriminante.<sup>84,85</sup>

## 2. OBJETIVO GERAL

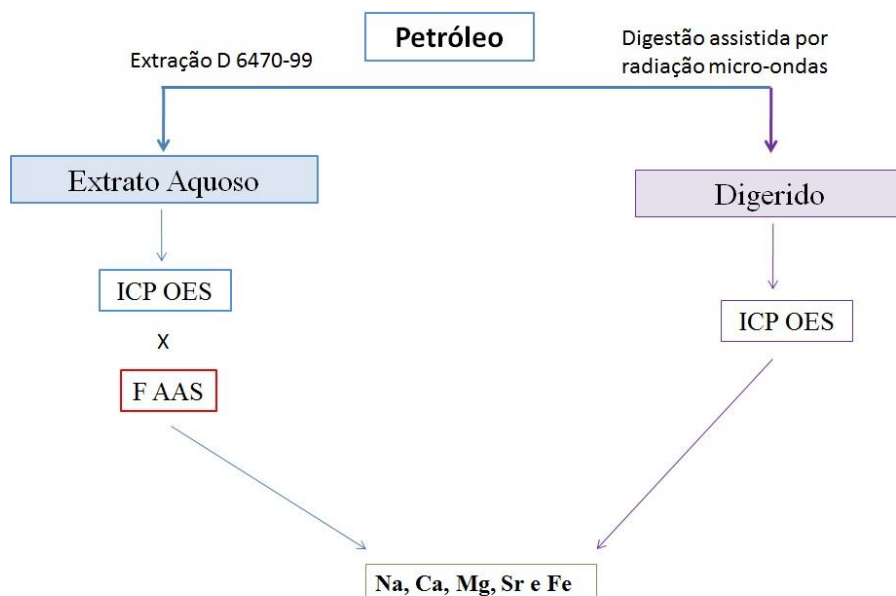
Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um procedimento analítico para determinação indireta de cloreto a partir da concentração dos seus contraíons Na, Ca, Mg, Sr e Fe em amostras de extratos de petróleo por ICP OES.

### 2.1. Objetivos específicos

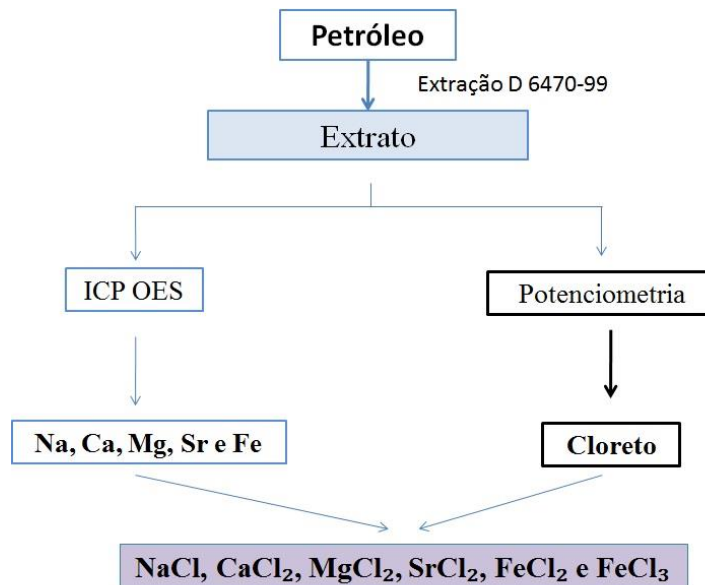
Para alcançar o objetivo geral deste trabalho foram propostas diversas etapas específicas que são detalhadas a seguir:

- Desenvolvimento de um procedimento analítico para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES, após processo de extração das amostras de petróleos com solvente a quente (ASTM D 6470-99 modificada);
- Verificação da exatidão do procedimento desenvolvido por meio da determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por F AAS, após processo de extração das amostras de petróleos com solvente a quente (ASTM D 6470-99 modificada);
- Comparação entre os resultados das concentrações de Na, Ca, Mg, Sr e Fe nos extratos aquosos de petróleo (após ASTM D 6470-99 modificada) e nos digeridos de petróleo (após a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas).
- Determinação de cloreto por potenciometria (após ASTM D 6470-99) e de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES (após ASTM D 6470-99) a fim de verificar se é possível inferir a concentração de cloreto no petróleo, por meio dos seus contraíons determinados no extrato aquoso do petróleo.
- Otimização multivariada dos parâmetros instrumentais do ICP OES para posterior determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe no extrato aquoso do petróleo e no digerido do petróleo.
- Classificação multivariada dos extratos aquosos de petróleo empregando a análise exploratória (PCA, HCA e LDA), usando como variáveis originais a concentração dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe, determinados por ICP OES.

As Figuras 8 e 9 apresentam os fluxogramas referentes as etapas realizadas nesta dissertação.



**Figura 8.** Comparação entre os resultados das concentrações de Na, Ca, Mg, Sr e Fe nos extratos aquosos de petróleo (após ASTM D 6470-99 modificada) e nos digeridos de petróleo (após a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas com cavidade).



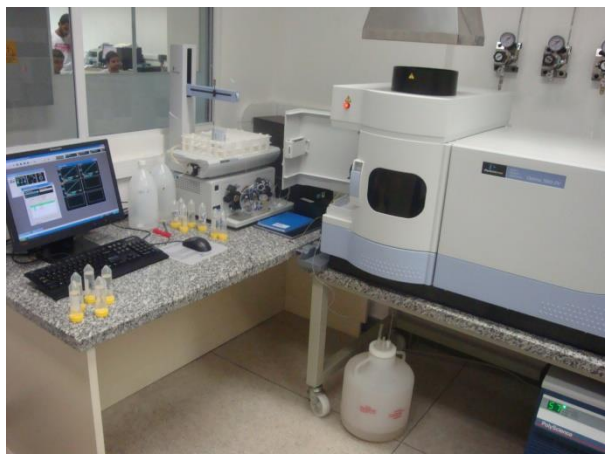
**Figura 9.** Determinação de cloreto por potenciometria (após ASTM D 6470-99) e de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES (após ASTM D 6470-99) a fim de verificar se é possível inferir a concentração de cloreto no petróleo, por meio dos seus contraíons determinados no extrato aquoso do petróleo.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Instrumentação

##### 3.1.1. ICP OES

As determinações dos elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe foram realizadas usando um ICP OES (Perkin Elmer, Modelo Optima 7000 DV, EUA). As seguintes linhas espectrais foram usadas: Na I (589,592 nm), Ca II (317,933 nm), Mg I (285,213 nm), Sr II (407,771 nm) e Fe II (238,204 nm). A configuração radial foi usada para o elemento Na e a axial para os demais elementos. A Figura 10 apresenta o ICP OES usado para as análises.



**Figura 10.** Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Perkin Elmer, Modelo Optima 7000 DV, EUA).

Para a determinação dos elementos supracitados após a extração a quente com solventes orgânicos (extrato aquoso) e digestão ácida assistida por micro-ondas (digeridos) foram usados nebulizadores para a introdução das amostras em uma câmara de nebulização, ligados a uma bomba peristáltica. Os nebulizadores e câmaras de nebulização usadas estão apresentados na Tabela 6. Em seguida, as amostras foram introduzidas no plasma formado na tocha de quartzo por um injetor de alumina 1,2 mm I.D.

Todas as medidas foram feitas em triplicadas e as áreas dos picos de

intensidade foram integradas nos respectivos comprimentos de onda de cada elemento. Os parâmetros utilizados para execução das análises também estão listados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Condições operacionais do ICP OES (configuração radial para Na e axial para Ca, Mg, Sr e Fe)

<b>Condições operacionais do ICP OES</b>	<b>Extrato aquoso</b>	<b>Digerido</b>
Câmara de Nebulização	Ciclônica <i>Twiter</i>	Ciclônica
Nebulizador	<i>Mira Mist</i>	<i>Seaspray</i>
Injetor de Alumina (mm I.D)	1,2	1,2
Tocha de Quartzo	<i>One Slot</i>	<i>One Slot</i>
Posição da Tocha	+1	+1
Gerador de Rádio Frequência (MHz)	40	40
Potência de radiofrequência (W)	1272	1200
Fluxo gás de plasma (L min <sup>-1</sup> )	15	15
Fluxo gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,53	0,6
Fluxo gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,5	0,6
Taxa de aspiração da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	1,2	1,32 (Na)
		1,30 (Demais)
<i>Instrument stabilization delay</i> (s)	55	55

### 3.1.2. F AAS

Como procedimento comparativo as determinações dos elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe foram realizadas usando um F AAS (Analytik Jena, Modelo ZEE nit 700, Alemanha) equipado com lâmpada de Deutério como corretor de fundo. Como fonte de radiação, foram usadas lâmpadas de catodo oco (HCL, Analytik Jena, Alemanha) do próprio elemento a ser determinado. A Figura 11 apresenta o F AAS usado para as análises.





**Figura 11.** Espectrômetro de absorção atômica em chama (Analytik Jena, Modelo ZEE nit 700, Alemanha)

Os parâmetros utilizados para execução das análises estão listados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Condições operacionais do F AAS

<b>Elemento</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Corrente (mA)</b>	<b>Fenda (mm)</b>	<b>Tempo de integração (s)</b>
Na	589,0	3,0	0,8	3,0
Ca	422,7	4,0	1,2	3,0
Mg	285,2	4,0	1,2	3,0
Sr	460,7	4,0	1,2	3,0
Fe	248,3	4,0	1,2	3,0

As determinações foram realizadas usando um queimador com 100 mm e uma mistura ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, para todos os elementos.

### 3.1.3. Potenciômetro

A determinação do elemento cloreto foi realizada usando um potenciômetro (Metrohm, Modelo Titrando 905, Suíça) do LabPetro, sendo o mesmo equipado com um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo para leitura do potencial (voltímetro). A Figura 12 apresenta o potenciômetro usado para as análises.



**Figura 12.** Potenciômetro (Metrohm, Modelo Titrando 905, Suíça).

### 3.1.4. Forno de micro-ondas com cavidade

Para a decomposição das amostras de petróleo foi empregado um forno de micro-ondas com cavidade (Anton Paar, Modelo Multiwave 3000, Austria), equipado com tubos de quartzo (volume interno de 80 mL, temperatura e pressão máxima de 300 °C e 75 bar, respectivamente) do Laboratório de Estudos em Química Aplicada (LEQA) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química na UFC – Fortaleza-CE. A pressão e a temperatura foram monitoradas em cada tubo de quartzo por meio de um sensor do equipamento. A Figura 13 apresenta o forno de micro-ondas usado para as análises e a Tabela 8 apresenta o programa de aquecimento usado para as análises.



**Figura 13.** Forno de micro-ondas (Anton Paar, Modelo Multiwave 3000, Austria).

**Tabela 8.** Condições operacionais do forno micro-ondas

Potência (W)	Tempo (min)	Ventilação
100 - 500	10	1
1000	10	1
0	15	3

Temperatura Máxima: 300 °C; Pressão Máxima: 75 bar

### 3.2. Materiais e reagentes

Acetileno (99,5%, Air liquide, Rio de Janeiro, Brasil) e ar sintético (99,999%, Air liquide, Rio de Janeiro, Brasil) foram os gases utilizados para a determinação dos elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe por F AAS. Já para o ICP OES foi usado Argônio 99,9992% (Air Products, São Paulo, Brasil) como gás de plasma, gás de nebulização e gás auxiliar; enquanto Nitrogênio 99,99% (Air Products, São Paulo, Brasil) e Nitrogênio 99,9992% (Air Products, São Paulo, Brasil) foram empregados como *shear gas* e gás de purga respectivamente.

Os materiais de vidro e de plástico, empregados em todas as análises foram lavados com água, deixados em banho com Extran MA 02 Neutro 5% v/v (Merck, Darmstadt, Alemanha) por 48 h, rinsados com água deionizada e colocados em banho de HNO<sub>3</sub> 15% v/v por no mínimo, 24 h.

Ácido nítrico P.A,  $\text{HNO}_3$  (65% m/m, Merck, Alemanha) purificado em um destilador de ácido modelo distillacid<sup>TM</sup> BSB-939-IR (Berghof, Alemanha), água ultrapura (tipo 1+, com resistividade = 18,2 M $\Omega$  cm) purificada em um sistema de osmose reversa (Purelab Ultra Mk2, Reino Unido), álcool isopropílico P.A (Vetec, Brasil), acetona P.A (Vetec, Brasil) e xileno P.A (Vetec, Brasil) foram usados para preparo e extração das amostras.

Uma balança analítica ED224S (Sartorius Weighing Technology, Goettingen, Alemanha) com precisão de 0,0001 g foi utilizada para pesagem das amostras de petróleo.

A curva de calibração empregada para os procedimentos de extração ASTM D 6470-99 e digestão ácida assistida por radiação micro-ondas foi preparada com uma solução padrão monoelementar de Na 1000 mg L<sup>-1</sup> (SpecSol, Brasil) e uma solução padrão multielementar contendo Ca, Mg, Sr e Fe 100 mg L<sup>-1</sup> (PlasmaCal, SCP SCIENCE, Canadá). Uma solução padrão de ítrio (Y) 1000 mg L<sup>-1</sup> (Plasma Cal, SCP SCIENCE, Canadá) foi usada como padrão interno. Todas as soluções padrões foram preparadas com diluição adequada utilizando  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v em tubos de polipropileno (Techno Plastic Products AG, Transadingen, Suíça), com capacidade de 15,0 ou 50,0 mL.

### 3.3. Amostras

Para o desenvolvimento deste trabalho foram usadas 20 amostras distintas de petróleo (A1 a A20), com diferentes salinidades (~5,00 a 3303,40 mg kg<sup>-1</sup> de NaCl) e °API (17,3 a 30,2). A partir delas foram gerados os extratos E1 a E20 e os digeridos D9, D12 e D13, conforme apresentado na Tabela 9. Antes da pesagem e manuseio das amostras de petróleo, as mesmas foram colocadas em uma estufa a 50 °C por 10 minutos e homogeneizadas manualmente.

**Tabela 9.** Caracterização das amostras de petróleo estudadas.

Petróleo	Extrato	Digerido	BSW (v/v) <sup>a</sup>	°API <sup>b</sup>	Salinidade (mg kg <sup>-1</sup> NaCl) <sup>c</sup>	Viscosidade 20 °C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Origem <sup>e</sup>
A1	E1	-	0,05	21,8	169,28	250,16	A
A2	E2	-	0,60	22,9	266,89	149,88	A
A3	E3	-	0,10	22,7	176,5	169,89	A
A4	E4	-	0,05	22,1	142,14	234,56	A
A5	E5	-	0,10	21,9	322,62	229,97	A
A6	E6	-	0,30	17,3	371,16	2840,4	B
A7	E7	-	0,20	17,4	322,21	2637,5	B
A8	E8	-	0,40	17,4	449,51	3190,5	B
A9	E9	D9	0,10	17,5	240,99	2111,1	B
A10	E10	-	0,80	17,4	902,24	2684,7	B
A11	E11	-	0,20	17,4	470,29	2482	B
A12	E12	D12	0,20	17,9	279,41	1960,1	B
A13	E13	D13	0,60	17,4	343,89	2492,8	B
A14	E14	-	0,20	30,2	152,16	36,796	C
A15	E15 <sup>d</sup>	-	-	-	< 5,00	-	R
A16	E16 <sup>d</sup>	-	-	-	< 5,00	-	R
A17	E17 <sup>d</sup>	-	-	-	< 5,00	-	R
A18	E18 <sup>d</sup>	-	-	-	< 5,00	-	R
A19	E19	-	-	25,7	3303,40	-	P
A20	E20	-	-	24,1	228,90	-	P

<sup>a</sup>API (*American Petroleum Institute*)<sup>b</sup>BSW (*Basic Sediment and Water*)<sup>c</sup>NaCl obtido por potenciometria de acordo com a norma ASTM D 6470-99 modificada<sup>d</sup>Extratos obtidos pelo laboratório de destilação do Labpetro/Ufes<sup>e</sup>Amostras de petróleo provenientes de campos produtores A, B e C; Amostras do refino (R) e Amostras do pré-sal (P)

### 3.3.1. Procedimentos de preparo de amostra

#### 3.3.1.1. Método ASTM D 6470-99: Extração a quente com solventes orgânicos

A obtenção do extrato aquoso do petróleo foi realizada utilizando a metodologia de extração ASTM D 6470-99 modificada por Morigaki e colaboradores.<sup>4</sup> Sendo assim, homogeneizou-se e pesou-se uma massa de 40,0000

$\pm 0,1000$  g de petróleo em um béquer. Ao mesmo recipiente acrescentou-se  $70,0 \pm 1,0$  mL de xileno vertendo-se lentamente sobre a amostra, seguido de agitação manual e transferência da solução para um frasco extrator de 2 L. Em seguida, adicionou-se ao frasco extrator  $25,0 \pm 1,0$  mL de álcool isopropílico e  $15,0 \pm 1,0$  mL de acetona. A mistura foi aquecida até o início da ebulição; após 5 minutos de fervura interrompeu-se o aquecimento e acrescentou-se  $125,0 \pm 1,0$  mL de água deionizada pré-aquecida em torno de  $80^\circ\text{C}$ . Na etapa seguinte, retomou-se a ebulição do frasco extrator por mais 15 minutos. Após o resfriamento da solução e separação das duas fases, durante cerca de 20 minutos, drenou-se a fase inferior (extrato aquoso), utilizando-se dois papéis de filtro (diâmetro 12,5 cm e porosidade  $25,0\ \mu\text{m}$ ) para reter o óleo. Antes de cada extração foi realizado o branco de preparo usando o mesmo procedimento citado anteriormente, sem a adição do petróleo, a fim de controlar as contaminações.

#### **3.3.1.2. Digestão ácida do petróleo assistida por radiação micro-ondas com cavidade**

Inicialmente, foram recortados, pesados e descontaminados pedaços de papéis de filtro (diâmetro 12,5 cm e porosidade  $25,0\ \mu\text{m}$ ), cerca de  $0,5000\ \text{g} \pm 0,0500$  g de cada pedaço. Para a descontaminação dos papéis de filtro os mesmos foram lavados com  $\text{HNO}_3$  5 % v/v a quente por 3 vezes e depois lavou-os com água ultrapura quente por mais 3 vezes. Após os papéis secarem, pesou-se cerca de  $0,1000\ \text{g} \pm 0,0001$  g de petróleo sobre cada papel e inseriu o pedaço do papel com o petróleo em um frasco de quartzo do forno de micro-ondas. Em seguida, adicionou-se ao frasco de quartzo 3,0 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 2,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% m/m. Após isso, a amostra permaneceu em repouso por 10 minutos e então foi levada ao forno de micro-ondas, sendo submetida ao programa de aquecimento do forno. Depois do resfriamento os digeridos foram transferidos para tubos de polipropileno e diluídos com água ultrapura para 25,0 mL.

### **3.4. Procedimento desenvolvido: Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES após extração a quente com solventes orgânicos (ASTM D 6470-99)**

#### **3.4.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP OES**

Foi usada uma mistura equitativa de dois extratos aquosos de petróleo (E19 e E20) do pré-sal (P), apresentando salinidades de  $3303,40 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $228,9 \text{ mg kg}^{-1}$  NaCl e °API de 25,7 e 24,1; respectivamente (Tabela 9). Após a extração pela ASTM D 6470-99, a mistura equitativa dos extratos aquosos foi diluída a uma concentração (salinidade) de aproximadamente  $10,00 \text{ mg kg}^{-1}$  de NaCl e as variáveis vazão do gás de nebulização (N), vazão do gás auxiliar (A) e potência de radiofrequência (P) do ICP OES foram estudadas. Usou-se o planejamento fatorial  $2^3$ , para verificar a significância dessas variáveis na obtenção do máximo sinal de intensidade para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe. Os parâmetros significativos (N e P) foram otimizados aplicando o CCD e a Matriz Doehlert para maximizar a sensibilidade do ICP OES. A intensidade do sinal de emissão de cada analito foi normalizada (devido à discrepância entre a intensidade do sinal de cada elemento) e o somatório do sinal normalizado foi utilizado como variável resposta para cada condição estudada, obtendo somente uma resposta final (intensidade normalizada).<sup>70</sup> Esta intensidade normalizada é utilizada para a otimização dos 5 elementos conjuntamente, visto que a intensidade de cada elemento em separado influencia de modo diferente na resposta final (intensidade normalizada).

Um total de 16 ensaios ( $2^k$ , sendo k o número de variáveis estudadas no planejamento fatorial completo, neste caso  $2^3 = 8$ , em duplicata = 16 ensaios) foi realizado na etapa de triagem. Já para a otimização das variáveis mais significativas um total de 11 ensaios ( $2^2 + 2k + 3$ , sendo k o número de variáveis estudadas no CCD, neste caso  $2^2 + 2 \times 2 + 3 = 11$ ) e um total de 9 ensaios ( $k^2 + k + 3$ , sendo k o número de variáveis estudadas na Matriz Doehlert, neste caso  $2^2 + 2 + 3 = 9$ ) foram realizados, dentre os quais três foram repetições do ponto central para cálculo dos erros padrões. Todo o processo de triagem e otimização dos experimentos foi executado utilizando a versão teste do *software Statistica* 6.0 (Statsoft, Julsa, USA)

e *Microsoft Excel* 2007 para o processamento dos dados obtidos.

### 3.4.2. Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES

Após a otimização dos parâmetros operacionais da técnica ICP OES, uma alíquota de extrato aquoso de petróleo foi adicionada em um tubo de polipropileno, com capacidade de 15,0 mL, juntamente a um volume de solução de padrão interno ítrio (Y). Os frascos foram aferidos com  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v para 10,0 mL. Assegurou-se que a salinidade final da solução fosse próxima a  $10,00 \text{ mg kg}^{-1}$  de NaCl e a concentração final do ítrio na solução fosse  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ . A faixa da curva de calibração para o ICP OES foi de 0,05 a  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$  e todos os pontos da curva apresentaram uma concentração final de  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$  de padrão interno ítrio. Esse procedimento foi usado para todas as análises de extratos aquosos de petróleo (E1 a E20).

### 3.4.3. Características de Desempenho

Para garantir a eficiência dos ensaios por ICP OES, foi realizado um teste para a robustez do plasma, verificando a eficiência do plasma em ionizar ou atomizar os elementos a serem determinados: adicionou-se uma concentração de  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$  de solução padrão monoelementar de Mg no extrato aquoso e avaliou a razão das intensidades do  $\text{Mg(II)}/\text{Mg(I)}$ .

A faixa de salinidade dos extratos estudada foi de  $5,00 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $100,00 \text{ mg kg}^{-1}$  de NaCl. Foi adicionado  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$  de padrão interno ítrio em todos os extratos e na curva de calibração para compensar os erros aleatórios e sistemáticos, provocados principalmente por efeitos de matriz. Além disso, foram avaliados a configuração da tocha radial e axial do ICP OES e cinco comprimentos de onda para o sódio. Os principais parâmetros de característica de desempenho (Limite de detecção, limite de quantificação, BEC e linearidade) foram obtidos para o procedimento desenvolvido. Para estes testes preliminares foram utilizados apenas os extratos E11 e E14 das amostras de petróleo listadas na Tabela 14.



### 3.4.3.1. Verificação da exatidão do procedimento desenvolvido

Devido à ausência de material certificado para amostras de extratos de petróleo, a exatidão do procedimento foi verificada por testes de adição/recuperação e pela comparação entre os resultados dos metais obtidos pelas técnicas ICP OES e F AAS.

Para os testes de recuperação foram adicionados, em um tubo de polipropileno de 15,0 mL, uma alíquota de extrato aquoso de petróleo (na qual sua concentração final fosse de 10,00 mg kg<sup>-1</sup> de NaCl) e um volume de solução padrão interno ítrio (na qual sua concentração final fosse 0,50 mg L<sup>-1</sup>). No mesmo tubo, adicionou-se uma quantidade de 500 µL da solução padrão de Na, Ca, Mg, Sr e Fe, todos a 10,00 mg L<sup>-1</sup>, e aferiu para 10,0 mL com solução de HNO<sub>3</sub> 0,2% v/v. Os Testes de adição/recuperação ajudaram a assegurar a eficiência do procedimento proposto. Imediatamente antes da determinação dos metais por ICP OES, a mistura foi agitada visando garantir a homogeneização do sistema. Foram usados os extratos E11 e E14 para os testes de adição/recuperação.

Para o procedimento comparativo foi usado a técnica F AAS. Para Ca, Mg e Sr foi utilizado o procedimento para determinação em amostras de água de produção,<sup>21</sup> que dilui a amostra com solução de HNO<sub>3</sub> 0,2% v/v e analisa por F AAS. Já para determinação de Na e Fe foi utilizado o procedimento padrão do equipamento. As determinações foram realizadas usando um queimador com 100 mm e uma mistura ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, embora para Sr fosse indicado o uso da mistura N<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Para as análises comparativas com F AAS foram utilizadas as amostras E11 e E14. A faixa da curva de calibração para o F AAS foi de 1,00 a 7,00 mg L<sup>-1</sup>.

### 3.5. Procedimento comparativo: Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES após digestão ácida assistida por micro-ondas

#### 3.5.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP OES

Após a digestão ácida assistida por micro-ondas com cavidade (item 3.3.1.2), uma mistura equitativa dos três digeridos de petróleo D9, D12 e D13 foi usada para a otimização das variáveis vazão do gás de nebulização (N), vazão do gás auxiliar (A), taxa de aspiração da amostra (T) e potência de radiofrequência (P) do ICP OES. Após a digestão das amostras de petróleo os digeridos foram diluídos com água ultrapura para 25,0 mL em um tubo de polipropileno. Após isso, as variáveis N, A, T e P do ICP OES foram estudadas usando o planejamento fatorial  $2^4$ , a fim de verificar a significância dessas variáveis na obtenção do máximo sinal de intensidade para a determinação dos elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe. A etapa de triagem foi realizada na configuração radial (para o Na) e na axial (para Ca, Mg, Sr e Fe). Os parâmetros significativos foram otimizados aplicando o CCD para maximizar a sensibilidade do ICP OES. A intensidade do sinal de emissão de cada analito (exceto o sódio) foi normalizada (devido à discrepância entre a intensidade do sinal de cada elemento) e o somatório do sinal normalizado foi utilizado como variável resposta para cada condição estudada, obtendo somente uma resposta final (intensidade normalizada).<sup>70</sup>

Um total de 16 ensaios ( $2^k$ , sendo k o número de variáveis estudadas no planejamento fatorial completo, neste caso  $2^4 = 16$ ) foi realizado na etapa de triagem. Já para a otimização das variáveis mais significativas um total de 11 ensaios ( $2^2 + 2k + 3$ , sendo k o número de variáveis estudadas no CCD, neste caso  $2^2 + 2 \times 2 + 3 = 11$ ) foram realizados para a configuração radial, dentre os quais três foram repetições do ponto central para cálculo dos erros padrões. Já para a configuração axial foi empregada a otimização univariada com 5 ensaios. Todo o processo de triagem e otimização dos experimentos foi executado utilizando a versão teste do *software Statistica 6.0* (Statsoft, Julsa, USA) e *Microsoft Excel 2007* para o processamento dos dados obtidos.

### 3.5.2. Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES

Após a otimização dos parâmetros operacionais da técnica ICP OES, um volume de 5,0 mL de cada um dos digeridos do petróleo (D9, D12 e D13) foi adicionado em tubos de polipropileno, com capacidade de 15,0 mL, juntamente a um volume de solução de padrão interno ítrio (Y). Assegurou-se que a concentração final do ítrio na solução fosse  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ . A faixa da curva de calibração para o ICP OES foi de 0,05 a  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$  e todos os pontos da curva apresentaram uma concentração final de  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$  de padrão interno ítrio.

### 3.6. Determinação de cloreto por potenciometria após extração a quente com solventes orgânicos (ASTM D 6470-99)

Após extração à quente com solventes orgânicos (item 3.3.1.3), foi realizada a determinação do cloreto nos extratos aquosos por titulação potenciométrica e os resultados foram reportados em  $\text{mg kg}^{-1}$  de NaCl no petróleo. Adicionou-se a um béquer cerca de 0,5000 g de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 10,0 mL de solução de NaCl  $0,0010 \text{ mol L}^{-1}$ , 25,0 mL de extrato aquoso de petróleo e 115,0 mL de acetona. Logo após, titulou-se a mistura com  $\text{AgNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.7. Aplicação do procedimento desenvolvido para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe e posterior tratamento quimiométrico

Foi realizada a classificação de 18 extratos aquosos de petróleo (E1 a E18) a partir dos resultados das concentrações dos metais obtidos pelo ICP OES. Os métodos de Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA, *Hierarchical Cluster Analysis*), Análise de Componentes Principais (PCA, *Principal Component Analysis*) e Análise discriminante linear (LDA, *Linear Discriminant Analysis*) foram empregados para classificação desses extratos aquosos de petróleo. Todo o processo de análise exploratória foi executado utilizando o *Software Minitab Statistical 14* (Minitab Inc., State College) para o processamento dos dados obtidos. A procedência de cada

extrato aquoso foi a seguinte: E1 a E5 pertencentes ao campo produtor de petróleo A, E6 a E13 ao campo B, E14 ao campo C e E15 a E18 pertencentes a amostras de refino R, conforme apresentado na Tabela 19.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES após extração a quente com solventes orgânicos (ASTM D 6470-99)

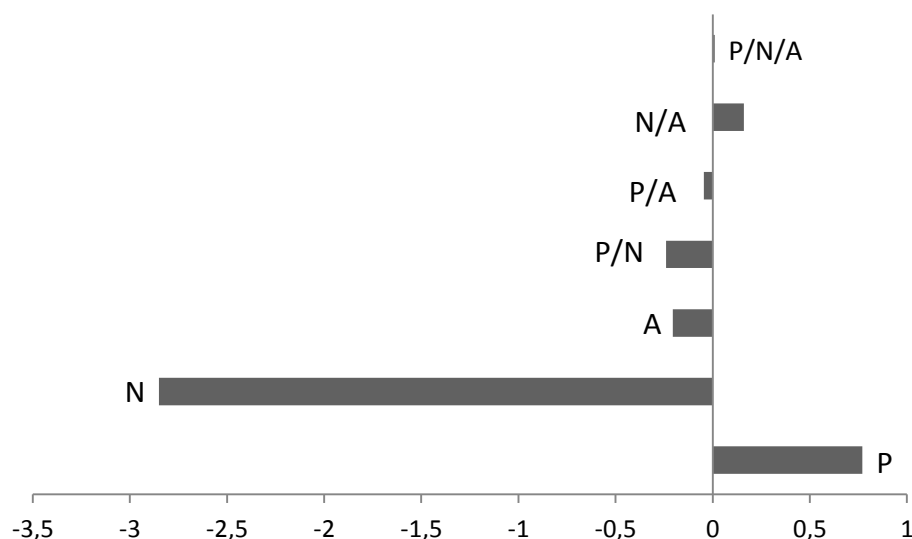
#### 4.1.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP OES

A partir do planejamento fatorial  $2^3$  foi realizada uma triagem avaliando três variáveis do ICP OES: N, A e P. Para evitar resultados tendenciosos os experimentos foram realizados de forma aleatória. A Tabela 10 apresenta as três variáveis e os dois níveis estudados. Como os ensaios foram feitos em duplicata foram gerados 16 experimentos.

**Tabela 10.** Variáveis e níveis estudados no Planejamento Fatorial  $2^3$  para a triagem das variáveis mais significativas para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo por ICP OES.

Variáveis	Níveis (-)	Níveis (+)
N ( $\text{L min}^{-1}$ )	0,7	0,9
A ( $\text{L min}^{-1}$ )	0,5	0,6
P (W)	1150	1450

A partir das respostas geradas no planejamento fatorial completo foram calculados todos os efeitos e seus erros experimentais. Os efeitos significativos foram analisados com 95% de confiança por meio do erro experimental e do teste t com 7 graus de liberdade.<sup>62</sup> A Figura 14 apresenta os efeitos significativos das variáveis estudadas. A partir desta figura podemos observar que N e P foram as variáveis mais significativas.



**Figura 14.** Representação gráfica da significância das variáveis P, N e A e suas interações (t student x estimativa do erro padrão = 0,2).

Deste modo, A foi fixada em  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  para os estudos posteriores, visto que a mesma não teve alta significância na etapa de triagem.

Para otimizar as duas variáveis significativas foi usado o CCD<sup>59-62,71,72</sup> e matriz Doehlert.<sup>60,65,73</sup> Para o CCD, essas variáveis foram estudadas em cinco níveis, onde o nível zero estabelecido foi de  $0,62 \text{ L min}^{-1}$  para a variável N e  $1350 \text{ W}$  para a variável P. A Tabela 11 apresenta os valores obtidos na otimização de N e P com base na matriz do planejamento composto central.

**Tabela 11.** Matriz do planejamento composto central para a otimização das variáveis N e P para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo por ICP OES.

Ensaio	N (mol L <sup>-1</sup> )	P (W)	Resposta (intensidade normalizada) <sup>70</sup>	
1	-1 (0,54)	-1 (1250)	4,369	Planejamento Fatorial
2	+1 (0,70)	-1 (1250)	3,483	
3	-1 (0,54)	+1 (1450)	4,574	
4	+1 (0,70)	+1 (1450)	3,859	
5	0 (0,62)	0 (1350)	4,235	Ponto Central
6	-√2 (0,54)	0 (1350)	4,373	Pontos Axiais
7	+√2 (0,73)	0 (1350)	3,340	
8	0 (0,62)	-√2 (1209)	4,134	
9	0 (0,62)	+√2 (1491)	4,502	
10	0 (0,62)	0 (1350)	4,135	Repetições do Ponto Central
11	0 (0,62)	0 (1350)	4,227	

Os valores reais dos parâmetros N e P estão dentro dos parênteses, acompanhados pelos seus respectivos valores codificados.

A partir da matriz CCD obtém-se um polinômio com duas variáveis  $x_1(N)$  e  $x_2(P)$  usado para descrever o modelo quadrático em estudo. Os ensaios foram realizados de forma aleatória para não haver erros estatísticos associados. A equação 12 apresenta o modelo algébrico usado para otimização das variáveis  $x_1(N)$  e  $x_2(P)$ .

$$Y = b_0 + b_1(x_1) + b_2(x_2) + b_3(x_1)^2 + b_4(x_2)^2 + b_5(x_1x_2) \quad (12)$$

onde  $b_0$  é o valor da média dos pontos centrais e  $b_1$  até  $b_5$  são os coeficientes do modelo a serem determinados.

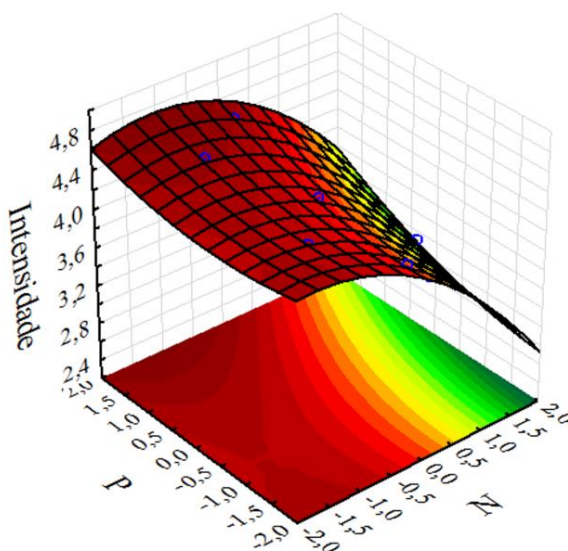
Os coeficientes da equação do modelo foram obtidos por meio da equação 13:

$$b = (X^tX)^{-1}(X^tY) \quad (13)$$

onde  $X$  é a matriz de contraste,  $X^t$  é a transposta de  $X$  e a matriz  $Y$  é a média das intensidades normalizadas. Sendo assim, a equação 14 foi obtida para o modelo de otimização de N e P:

$$Y = 4,199 - 0,383(N) + 0,138(P) - 0,175(N)^2 + 0,055(P)^2 + 0,043(NP) \quad (14)$$

A partir do modelo descrito pela equação 14 foi possível gerar a superfície de resposta das variáveis N e P para a otimização dos cinco elementos. A Figura 15 apresenta a superfície de resposta usada para otimização das variáveis N e P.



**Figura 15.** Superfície de resposta gerada pelo modelo matemático quadrático: otimização das variáveis N e P em função da intensidade do sinal de emissão dos elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe.

A conversão da amostra em gotículas dispersas de gás (aerossóis) é realizada por um nebulizador sendo o gás de nebulização (argônio) o responsável pelo transporte da amostra (aerossol) até o plasma. Desta forma, a variável N é um parâmetro importante a ser otimizado, visto que a quantidade do aerossol gerado a partir da amostra e sua introdução no plasma pode afetar a precisão e a exatidão do procedimento analítico. Pode-se observar na Figura 15 que há um acréscimo inicial do sinal analítico (intensidade normalizada) com o aumento de N, isso pode ser explicado pelo maior transporte do aerossol para o plasma, obtendo uma atomização/ionização maior e, conseqüentemente, maior excitação e emissão dos analitos contidos na amostra. Num momento posterior essa intensidade normalizada é reduzida, devido ao aumento excessivo de N, pois a introdução de grandes quantidades de aerossol da amostra no plasma afeta a energia requerida para desenvolver todos os processos físico-químicos,<sup>17,35</sup> diminuindo a intensidade ou até mesmo provocando a extinção do plasma. Já a variável P não apresentou tanta



influência no sinal de intensidade, se comparada a N, visto que a faixa de P usada para a otimização foi estreita devido aos limites instrumentais (P limite do equipamento é 1500 W, sendo que  $P > 1500$  W provoca desgaste excessivo do equipamento). Neste contexto, foram realizados testes experimentais com  $P \leq 1150$  W onde se observou a extinção do plasma visto que à carga salina do extrato aquoso requer muita energia. Sendo assim, foi escolhida a faixa de otimização de 1209 a 1491 W (conforme apresentado na Tabela 11). Ao final constatou-se que nas condições estabelecidas pela otimização, um eficiente processo de atomização/ionização e excitação dos analitos foi obtido, mesmo na presença de amostras salinas.

Para a validação do ajuste do modelo desenvolvido para a otimização das variáveis foi aplicada a análise de variância (ANOVA).<sup>59,62,74-76</sup> A Tabela 12 apresenta a validação do modelo matemático gerado para otimização das variáveis N e P.

**Tabela 12.** ANOVA e Validação do modelo

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de graus de liberdade	Média Quadrática	F Calculado	F (5%) Tabelado
Regressão	1,5748	4	0,3937	MQR/MQr =	$F_{4,6} =$
Resíduo	0,0095	6	0,0016	246,06	4,53
Falta de Ajuste	0,0034	4	0,0008	MQFaj/MQep =	$F_{4,2} =$
Erro Puro	0,0061	2	0,0031	0,258	19,25
Total	1,5843	10			

Variação Explicada = 99,01 %

Máxima de Variação Explicável = 99,40%

MQR (Média Quadrática da Regressão), MQr (Média Quadrática do Resíduo), MQFaj (Média Quadrática da Falta de Ajuste) e MQep (Média Quadrática do Erro Puro).

O Teste F foi aplicado para verificar a significância da regressão, visto que um F calculado maior que o F tabelado indica uma boa regressão e, conseqüentemente, um modelo matemático que representa satisfatoriamente seu experimento.<sup>62,86</sup> Desta forma, foi obtido um  $F = 246,06 > F_{4,6} = 4,53$  (tabelado), concluindo que o modelo está significativamente correto. A distribuição do resíduo foi efetuada para a

comprovação da significância estatística do modelo, para isso, foi verificada a falta de ajuste e o erro puro. Neste caso, um F calculado menor que o F tabelado indica ausência de falta de ajuste do modelo matemático desenvolvido. Sendo assim, foi obtido um  $F = 0,258 < F_{4,2} = 19,25$  (tabelado), concluindo que o modelo não possui falta de ajuste. Portanto, o modelo desenvolvido está significativamente correto e bem ajustado para um nível de confiança de 95%.

Os desvios absolutos (V) dos coeficientes da equação do modelo foram obtidos por meio da equação 15.<sup>62,86</sup>

$$V = \sqrt{(X^t X)^{-1} M Q_{ep}} \quad (15)$$

onde X é a matriz de contraste,  $X^t$  é a transposta de X e  $M Q_{ep}$  é média quadrática do erro puro. A equação 16 apresenta o modelo matemático desenvolvido para otimização das variáveis N e P, acompanhado pelos seus desvios absolutos.

$$Y = 4,199_{\pm 0,138} - 0,383_{\pm 0,084} (N) + 0,138_{\pm 0,084} (P) - 0,175_{\pm 0,100} (N)^2 + 0,055_{\pm 0,100} (P)^2 + 0,043_{\pm 0,119} (NP) \quad (16)$$

Assim, visando estabelecer uma condição ótima (pontos críticos) para determinação dos cinco elementos foi aplicada à equação 16 uma derivada parcial em relação às variáveis N e P, apresentando valores codificados de -1,19 e -0,78, respectivamente. Os pontos críticos codificados foram obtidos igualando a derivada da equação 16 à zero.

Os valores críticos reais ( $Z_r$ ) de N e P foram obtidos por meio da equação 17, apresentada abaixo.<sup>59,86</sup>

$$X_n = (Z_r - Z_m) / \left( \frac{\Delta Z}{2} \right) \quad (17)$$

onde  $X_n$  é o valor codificado,  $Z_r$  é o valor crítico real,  $Z_m$  é a média dos valores dos níveis +1 e -1 e  $\Delta Z$  é a variação entre os valores dos níveis +1 e -1. Portanto, o modelo matemático sugere que a condição ótima para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe no extrato aquoso de petróleo por ICP OES seja:  $N = 0,53 \text{ L min}^{-1}$  e  $P = 1272 \text{ W}$ .

Visando comparar qual modelo quimiométrico seria mais apropriado para a otimização das condições experimentais do ICP OES para determinação dos metais em extrato aquoso de petróleo foi usado a Matriz Doehlert. Para a variável N foram estudados cinco níveis, onde o nível zero estabelecido foi de  $0,62 \text{ L min}^{-1}$ . Já para

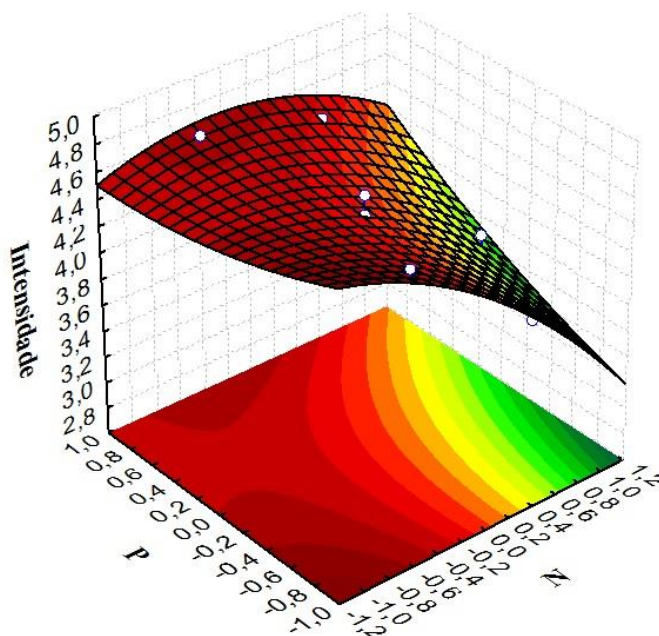
variável P foram estudados 3 níveis, onde o nível zero estabelecido foi de 1350 W. A Tabela 13 apresenta a otimização de N e P com base na matriz Doehlert.

**Tabela 13.** Matriz Doehlert para a otimização das variáveis N e P para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo por ICP OES.

<b>Ensaio</b>	<b>N (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>P (W)</b>	<b>Resposta (intensidade normalizada)<sup>70</sup></b>
1	0 (0,62)	0 (1350)	4,521
2	+1 (0,70)	0 (1350)	3,824
3	+0,5 (0,66)	0,866 (1450)	4,430
4	-1 (0,55)	0 (1350)	4,565
5	-0,5 (0,58)	-0,866 (1250)	4,672
6	0,5 (0,66)	-0,866 (1250)	3,904
7	-0,5 (0,58)	0,866 (1450)	4,683
8	0 (0,62)	0 (1350)	4,291
9	0 (0,62)	0 (1350)	4,382

Os valores reais dos parâmetros N e P estão dentro dos parênteses, acompanhados pelos seus respectivos valores codificados.

A partir da matriz Doehlert um modelo matemático quadrático foi gerado para otimização das variáveis N e P da mesma forma que o modelo gerado no CCD (explicado anteriormente). Desta forma, foi possível gerar a superfície de resposta das variáveis N e P para a otimização dos cinco elementos (Figura 16).



**Figura 16.** Superfície de resposta gerada pelo modelo matemático quadrático: otimização das variáveis N e P em função da intensidade do sinal de emissão dos elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe, com base na matriz Doehlert.

Nota-se que a superfície de resposta abaixo possui uma região de máxima intensidade para valores de N baixos, semelhantemente ao CCD. Assim, visando estabelecer uma condição ótima (pontos críticos) para determinação dos cinco elementos foi aplicada uma derivada parcial em relação às variáveis N e P (seguindo os mesmos passos e critérios usados para a otimização com o CCD). Portanto, o modelo matemático desenvolvido usando a matriz Doehlert sugere que a condição ótima para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe no extrato aquoso de petróleo por ICP OES seja:  $N = 0,51 \text{ L min}^{-1}$  e  $P = 1432 \text{ W}$ .

Entretanto, a aplicação da ANOVA para os resultados obtidos pela matriz Doehlert permitiu obter um coeficiente de correlação de 0,9485 (94,85% de variação explicada) e uma média quadrática do erro puro (MQep) de 0,0134. Estes valores foram menos eficientes do que os obtidos pela otimização empregando o CCD (Tabela 12).

Desta forma, o modelo desenvolvido para otimização de N e P foi melhor ajustado e explicado usando o CCD, e por tal motivo, as condições ótimas geradas para este modelo ( $N = 0,53 \text{ L min}^{-1}$  e  $P = 1272 \text{ W}$ ) foram empregadas para as

análises. Já A foi fixada em  $0,5 \text{ L min}^{-1}$ , visto que a mesma não teve alta significância na etapa de triagem.

As técnicas multivariadas vêm sendo largamente empregadas por envolverem um menor número de experimentos, rapidez e alta eficiência, além de substituírem o método tradicional univariado, onde o comportamento de cada variável que afeta o processo é estudado individualmente, não sendo consideradas as possíveis interações entre as mesmas.<sup>59,60,62,63</sup> Desta forma, a condição otimizada para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe no extrato aquoso de petróleo por ICP OES garante resultados mais confiáveis que aqueles obtidos por métodos univariados.

#### 4.1.2. Características de Desempenho

A robustez do plasma foi avaliada visando verificar se as condições operacionais otimizadas do ICP OES propiciava um plasma robusto (no qual pequenas mudanças da matriz não provocassem mudanças significativas no sinal do analito).<sup>87</sup> Nas condições estabelecidas pela otimização a robustez obtida foi 17 para a configuração axial da tocha e 13 para a configuração radial, indicando um plasma robusto para ambas as configurações. O uso da razão de intensidade da linha iônica (280 nm) e da linha atômica (285 nm) do magnésio (Mg II 280 nm / Mg I 285 nm) é recomendado por alguns autores na avaliação da robustez do plasma.<sup>88,89</sup> Um plasma pode ser considerado robusto quando a razão das intensidade Mg II / Mg I é maior que 10.<sup>87</sup> Essa robustez pode ser explicada pela alta potência (1272 W) e baixa vazão do gás de nebulização ( $0,53 \text{ L min}^{-1}$ ) que geram condições apropriadas para um eficiente processo de atomização/ionização e excitação dos analitos, mesmo na presença de amostras salinas.

Para dimensionar a presença de interferências de matriz foi avaliada a faixa de salinidade dos extratos, o emprego de padrão interno, a equiparação de matriz e a configuração da tocha (depois de obtidas as condições otimizadas dos parâmetros do ICP OES). Nestes testes foram utilizados dois extratos de petróleo (E11 e E14).

As interferências em ICP OES podem ser causadas por efeitos de matriz, comprometendo a precisão e exatidão dos resultados. A introdução no plasma de amostras com alto teor de sais pode provocar interferências que vão desde

perturbações na formação e transporte do aerossol formado até a excitação do analito, além da extinção do plasma.<sup>13</sup> Desta forma, a salinidade dos extratos obtidos pela norma ASTM D 6470-99 modificada, deve ser aquela na qual a interferência do sódio seja minimizada. Com isso, foi estudada a salinidade dos extratos numa faixa de  $5,00 \text{ mg Kg}^{-1}$  a  $100,00 \text{ mg Kg}^{-1}$  de NaCl. Observou-se que o aumento da salinidade do extrato extingue o plasma e o decréscimo da mesma (a partir da diluição dos extratos) diminui o sinal dos elementos em menor quantidade (como o estrôncio e o ferro) obtendo resultados menores que os limites de detecção. Sendo assim, a salinidade na qual propicia uma determinação dos elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES com desvios baixos e boa recuperação (Tabela 14), sem extinção do plasma, foi de aproximadamente  $10,00 \text{ mg kg}^{-1}$  de NaCl.

A padronização interna pode ser utilizada para compensar interferências no sinal gerado pelo equipamento. Essas interferências são geralmente causadas por diferenças entre as características da solução analítica e da solução amostra.<sup>36,40</sup> Desta forma, o ítrio (Y) foi avaliado como padrão interno no procedimento em estudo, visto que o extrato de petróleo é altamente salino. Observa-se na Tabela 14 que a presença de Y compensou os erros aleatórios e sistemáticos provocados, principalmente, por efeitos de matriz, levando a uma melhora na repetitividade e exatidão das medidas (percentual de recuperação de 91-120%).

Desta forma, foram preparadas curvas de calibração com cinco pontos para as seguintes concentrações: 0, 0,05, 0,50, 0,70 e  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ , para Na, Ca, Mg, Sr e Fe, usando o Y como padrão interno. A partir das curvas de calibração obtidas foram estabelecidas as características de desempenho para o procedimento proposto. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados a partir do BEC (*background equivalent concentration*) por serem mais apropriados a técnica ICP OES.<sup>90</sup> A linearidade foi avaliada pelo coeficiente de correlação da curva ( $R^2$ ). O percentual de recuperação foi avaliado por meio da adição de analitos diretamente nos extratos aquosos de petróleo, com o intuito de verificar a exatidão do procedimento proposto. A Tabela 14 apresenta as características de desempenho do procedimento proposto, usando  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$  de padrão interno ítrio numa salinidade de  $10,00 \text{ mg kg}^{-1}$  de NaCl.

**Tabela 14.** Características de desempenho alcançadas para o procedimento desenvolvido.

Metais	Extratos	Linearidade	BEC <sup>b</sup>	LD <sup>b</sup>	LQ <sup>b</sup>	Conc (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	Rec %
Na <sup>a</sup>	E11	0,9999	0,89	0,99	3,29	0,460 ± 0,001	91
	E14					0,480 ± 0,001	96
Na <sup>d</sup>	E11	0,9961	0,16	0,20	0,66	0,730 ± 0,004	145
	E14					0,330 ± 0,001	66
Ca	E11	0,9998	0,08	0,02	0,08	0,550 ± 0,001	110
	E14			5		0,580 ± 0,001	116
Mg	E11	0,9999	1,5	0,33	1,09	0,530 ± 0,001	106
	E14					0,600 ± 0,001	120
Sr	E11	0,9996	18	0,06	0,20	0,490 ± 0,003	98
	E14					0,490 ± 0,001	98
Fe	E11	0,9993	0,40	0,26	0,87	0,530 ± 0,012	106
	E14					0,540 ± 0,003	108

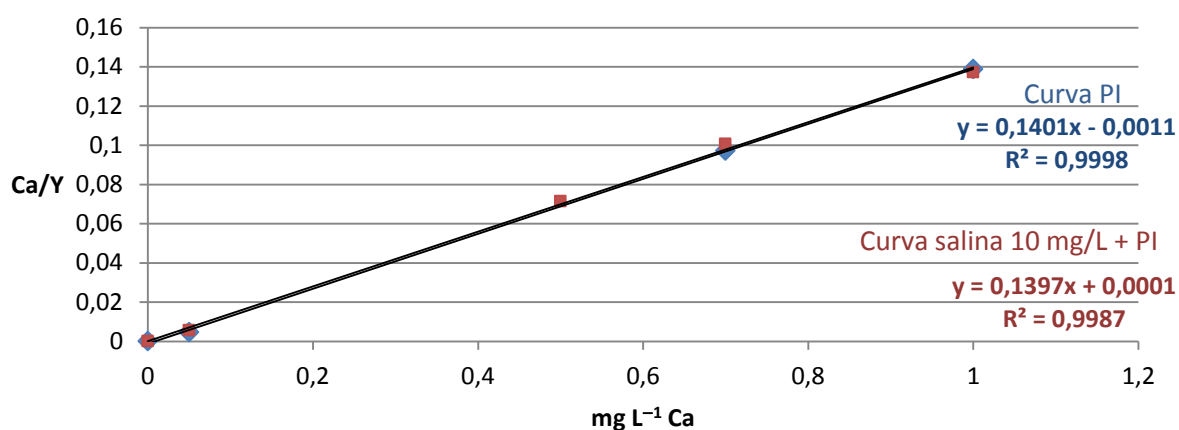
<sup>a</sup>Os resultados para sódio foram obtidos com a configuração radial da tocha.

<sup>b</sup>Concentração de Na e Ca em mg L<sup>-1</sup>; Mg e Fe em µg L<sup>-1</sup>; Sr em ng L<sup>-1</sup>.

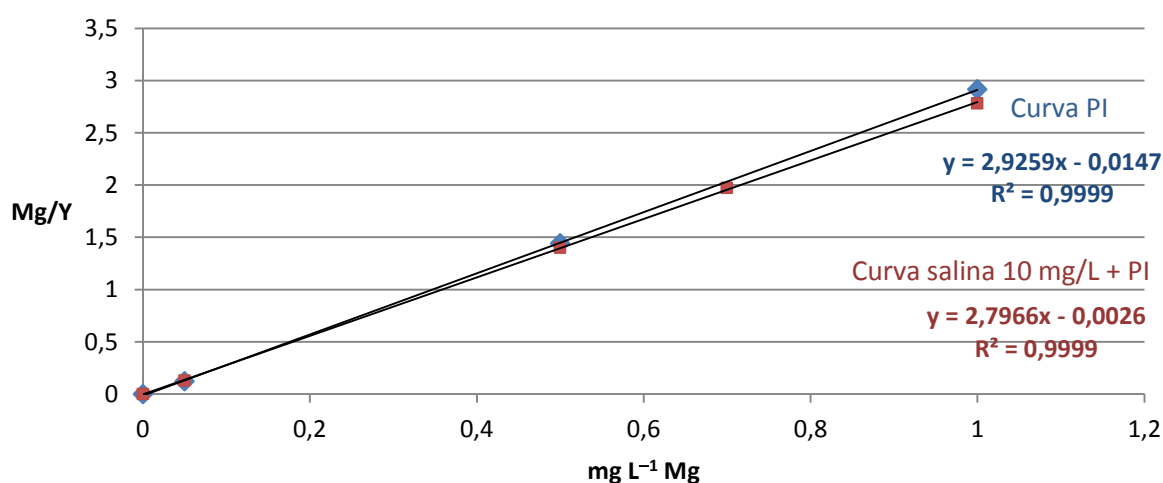
<sup>c</sup>Concentração recuperada a partir de uma adição de 0,500 mg L<sup>-1</sup> das soluções-padrão de cada metal nos extratos aquosos.

<sup>d</sup>Os resultados para sódio foram obtidos com a configuração axial da tocha.

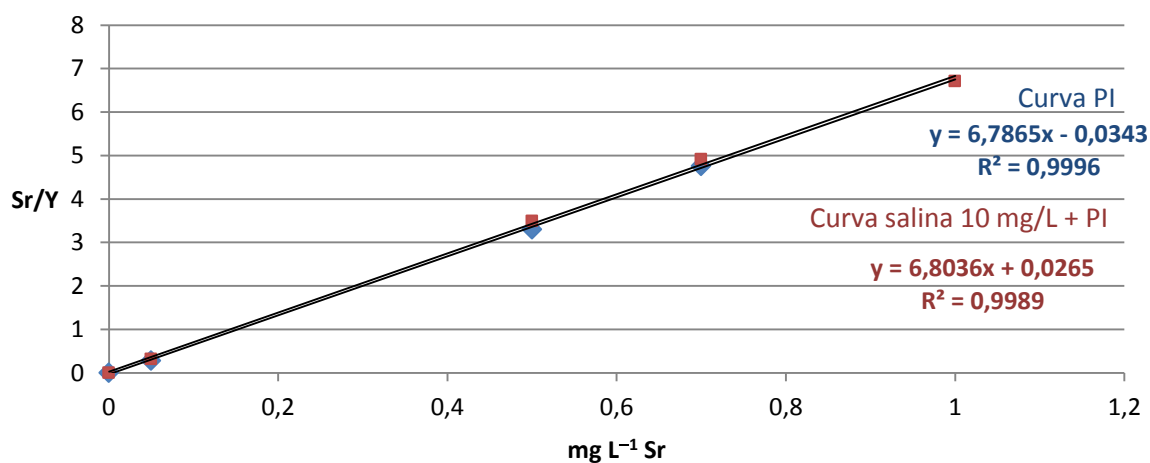
Mesmo com o uso do padrão interno, compensando as interferências no sinal analítico, a sensibilidade do equipamento pode ser comprometida por interferências não espectrais causadas por diferenças entre as características da solução analítica e da solução amostra.<sup>36,40</sup> Desta forma, a equiparação de matriz foi obtida para verificar se as interferências não espectrais afetavam a sensibilidade das análises. Para isso, foi avaliada a curva de calibração com padrão Interno (PI) e a curva de calibração salina (10,00 mg L<sup>-1</sup> de NaCl) + padrão interno. A Figura 17 apresenta as curvas de calibração com e sem a adição de 10,00 mg L<sup>-1</sup> de NaCl.



(a)

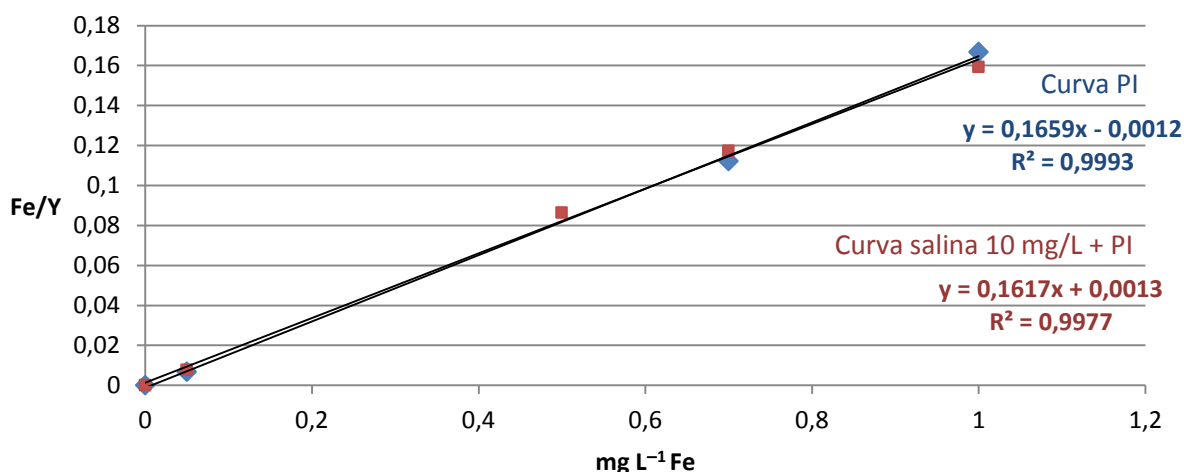


(b)



(c)



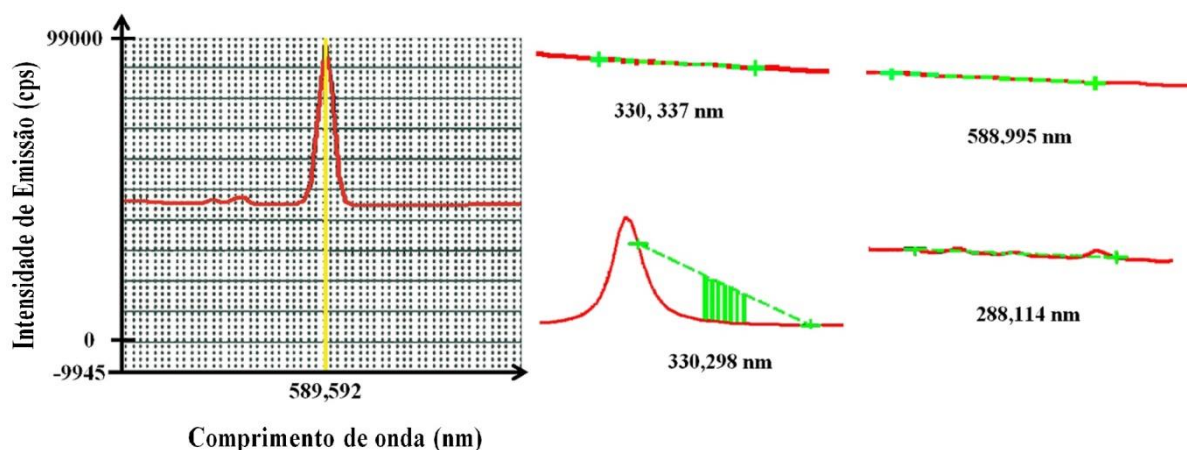


(d)

**Figura 17.** Curva de calibração com padrão Interno (PI) e a curva de calibração salina (10,00 mg L<sup>-1</sup> de NaCl) + PI para (a) Ca, (b) Mg, (c) Sr e (d) Fe.

A curva de calibração com PI possui sensibilidade muito semelhante a curva de calibração salina + PI (salinidade de 10,00 mg L<sup>-1</sup>); Logo pode-se inferir que o efeito da matriz salina das amostras não afeta significativamente a sensibilidade das análises de Ca, Mg, Sr e Fe. Portanto, somente o PI foi empregado para a construção das curvas de calibração.

A determinação do sódio por ICP OES é dificultada pela saturação do sinal de integração do equipamento. Portanto, é necessário um estudo detalhado deste elemento. Sendo assim, para a determinação do sódio foram avaliadas ambas as configurações de tocha, axial e radial do ICP OES. Um estudo para a configuração radial foi realizado utilizando cinco comprimentos de onda do sódio. Os resultados para a determinação do sódio usando a configuração radial foram significativamente superiores à determinação na configuração axial (Tabela 14). O comprimento de onda de 589,592 nm foi escolhido por apresentar um pico com boa área de integração e alta intensidade, conforme pode ser visto na Figura 18.

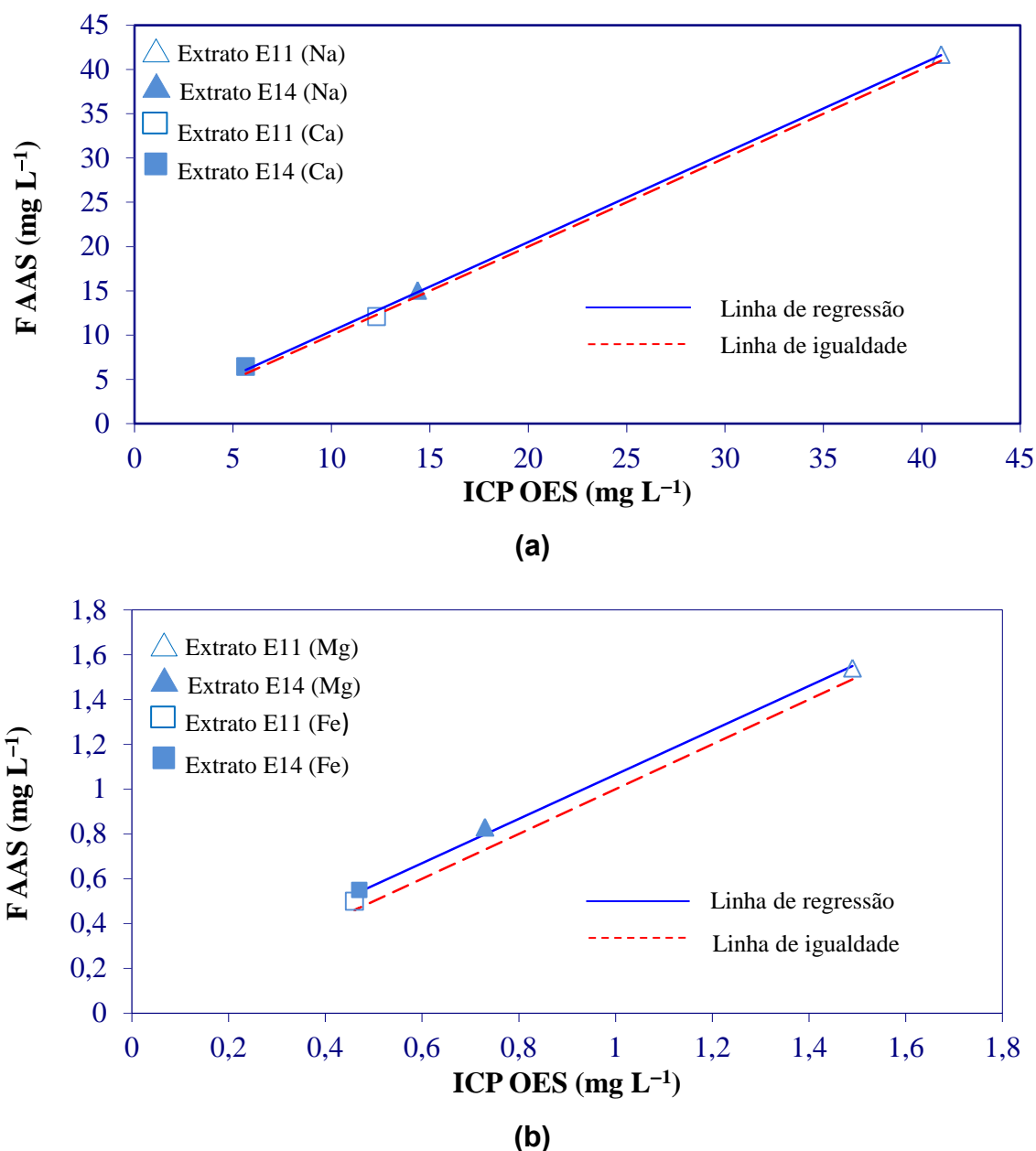


**Figura 18.** Linhas espectrais do sódio para visão radial nos comprimentos de onda 589,592; 330,337; 588,995; 330,298 e 288,114 nm.

Para a determinação do Na usou-se a configuração radial e o comprimento de onda de 589,592 nm. Os demais picos para as linhas do sódio não tiveram intensidade suficiente para serem empregados na determinação desse elemento. A configuração axial foi usada para os demais metais.

#### 4.1.2.1. Verificação da exatidão do procedimento desenvolvido

Devido à ausência de material certificado de referência para extrato de petróleo a exatidão do procedimento proposto foi avaliada usando um procedimento comparativo.<sup>21</sup> Desta forma, foi empregada a F AAS para verificar a exatidão dos resultados obtidos pelo procedimento desenvolvido neste trabalho. A regressão ortogonal dos resultados das determinações de Na e Ca (Figura 19a) e Mg e Fe (Figura 19b) por ICP OES e F AAS nos extratos aquosos de petróleo E11 e E14 demonstraram a exatidão do procedimento desenvolvido.



**Figura 19.** Regressão ortogonal dos resultados das determinações de: (a) Na e Ca (b) Mg e Fe no extrato aquoso de petróleo por ICP OES e FAAS. Os resultados para estrôncio estão abaixo do LD para a técnica F AAS, portanto, não foi feita a regressão ortogonal para este elemento.

A determinação dos metais por ICP OES e FAAS não apresentou desvio sistemático, obtendo um  $F = 3,80 < F_{\text{Tab}} = 5,14$  (tabelado) e denotando que os resultados das concentrações dos metais para ambas as técnicas são concordantes, ou seja, não se rejeita a hipótese de igualdade entre as concentrações dos metais determinadas por ICP OES e F AAS.

A equação 18 da regressão ortogonal, obtida para Na, Ca, Mg e Fe

conjuntamente, está representada abaixo:

$$\text{ICP OES} = 0,143_{\pm 0,377} + 1,015_{\pm 0,023} \text{ F AAS} \quad (18)$$

O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) da equação 18 foi de 0,9995, indicando uma tendência de linearidade e alta correlação entre os resultados obtidos por ICP OES e F AAS.

A comparação entre os resultados também foi avaliada por meio do teste t bicaudal (95% de confiança). Foram realizadas 3 leituras para o ICP OES e 5 leituras para o F AAS. Para comparação dos resultados dos metais foram obtidos um  $t_{\text{Calculado}} < t_{\text{Tabelado}}$ , portanto, não se rejeita, ao nível de 95% de confiança, a hipótese de igualdade entre as médias, ou seja, não há diferença estatisticamente significativa entre as concentrações dos metais determinadas por ICP OES e F AAS. Sendo assim, os resultados obtidos reforçam a exatidão do procedimento para a determinação de Na, Ca, Mg e Fe por ICP OES em extrato aquoso de petróleo.

## **4.2. Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES após digestão ácida assistida por micro-ondas**

### **4.2.1. Otimização dos parâmetros instrumentais do ICP OES**

A partir do planejamento fatorial  $2^4$  foi realizada uma triagem avaliando três variáveis do ICP OES: N, A, P e T. Para evitar resultados tendenciosos os experimentos foram realizados de forma aleatória. As Tabelas 15 e 16 apresentam as quatro variáveis e os dois níveis estudados, gerando 16 experimentos.

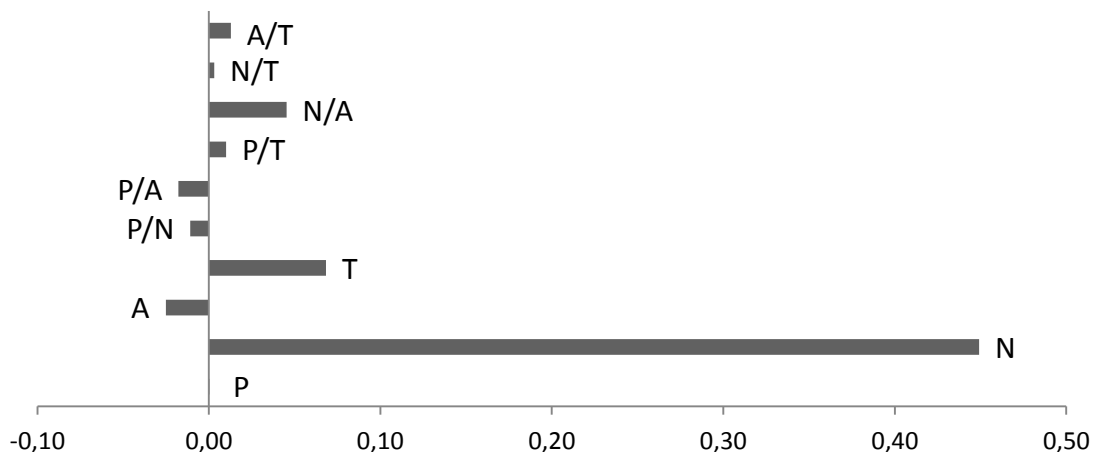
**Tabela 15.** Variáveis e níveis estudados no Planejamento Fatorial  $2^4$  para a triagem das variáveis mais significativas para a determinação de Na em digerido de petróleo por ICP OES usando a configuração radial da tocha.

Variáveis	Níveis (-)	Níveis (+)
P (W)	1100	1450
N ( $\text{L min}^{-1}$ )	0,5	0,7
A ( $\text{L min}^{-1}$ )	0,5	0,8
T ( $\text{mL min}^{-1}$ )	0,9	1,2

**Tabela 16.** Variáveis e níveis estudados no Planejamento Fatorial  $2^4$  para a triagem das variáveis mais significativas para a determinação de Ca, Mg, Sr e Fe em digerido de petróleo por ICP OES usando a configuração axial da tocha.

Variáveis	Níveis (-)	Níveis (+)
P (W)	1100	1450
N ( $\text{L min}^{-1}$ )	0,5	0,7
A ( $\text{L min}^{-1}$ )	0,5	0,8
T ( $\text{mL min}^{-1}$ )	0,9	1,2

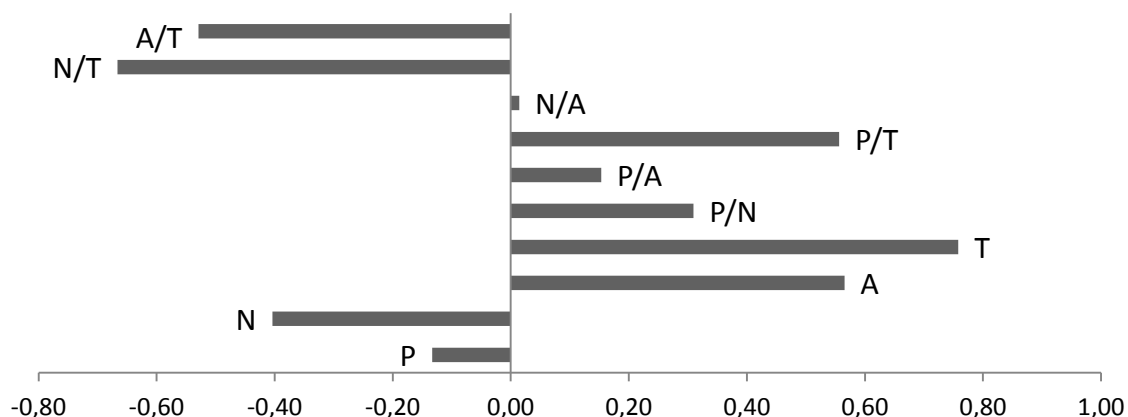
A partir das respostas geradas no planejamento fatorial completo foram calculados todos os efeitos e seus erros experimentais. Os efeitos significativos foram analisados com 95% de confiança por meio das interações dos efeitos ( $X_{123}$ ,  $X_{124}$ ,  $X_{134}$ ,  $X_{234}$  e  $X_{1234}$ ) e do teste t com 15 graus de liberdade.<sup>62</sup> As Figuras 20 e 21 apresentam os efeitos significativos das variáveis estudadas para a determinação de Na (na configuração radial da tocha) e Ca, Mg, Sr e Fe (na configuração axial da tocha).



**Figura 20.** Representação gráfica da significância das variáveis P, N, A e T e suas interações para a determinação de sódio na configuração radial da tocha. ( $t \text{ student} \times \text{estimativa do erro padrão} = 0,03$ ).

A partir da figura 20 podemos observar que N e T foram as variáveis mais significativas para a determinação de Na por ICP OES no digerido do petróleo. Desta forma, as variáveis N e T devem ser otimizadas e as variáveis P e A devem ser fixadas dentro da faixa usada no planejamento.

Deste modo, P foi fixada em 1200 W e A em  $0,6 \text{ L min}^{-1}$  para os estudos posteriores, visto que as mesmas não tiveram alta significância na etapa de triagem.



**Figura 21.** Representação gráfica da significância das variáveis P, N, A e T e suas interações para a determinação de Ca, Mg, Sr e Fe na configuração axial da tocha. ( $t \text{ student} \times \text{estimativa do erro padrão} = 0,75$ ).

A partir da Figura 21 podemos observar que somente T foi significativa para a determinação de Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES no digerido do petróleo. Desta forma, as variáveis P, N e A foram fixadas em 1200 W,  $0,60 \text{ L min}^{-1}$  e  $0,60 \text{ L min}^{-1}$ ,

respectivamente, e T foi otimizada empregando estatística univariada.

Para a otimização das variáveis para a determinação do sódio na configuração radial foi empregado o CCD e as variáveis foram estudadas em cinco níveis, onde o nível zero estabelecido foi de 0,70 L min<sup>-1</sup> para a variável N e 1,10 mL min<sup>-1</sup> para a variável T. A Tabela 17 apresenta a otimização de N e T com base na matriz do planejamento composto central.

**Tabela 17.** Matriz do planejamento composto central para a otimização das variáveis N e T para a determinação de Na no digerido do petróleo por ICP OES.

Ensaio	N (mol L <sup>-1</sup> )	T (mL min <sup>-1</sup> )	Resposta (intensidade)	
1	-1 (0,65)	-1 (1,00)	33551,0	Planejamento Fatorial
2	+1 (0,75)	-1 (1,00)	45214,0	
3	-1 (0,65)	+1 (1,20)	38083,7	
4	+1 (0,75)	+1 (1,20)	41797,5	
5	0 (0,70)	0 (1,10)	39636,2	Ponto Central
6	-√2 (0,62)	0 (1,10)	33739,7	Pontos Axiais
7	+√2 (0,78)	0 (1,10)	45551,0	
8	0 (0,70)	-√2 (0,93)	38353,1	
9	0 (0,70)	+√2 (1,27)	41989,3	
10	0 (0,70)	0 (1,10)	41675,4	Repetições do Ponto Central
11	0 (0,70)	0 (1,10)	40591,7	

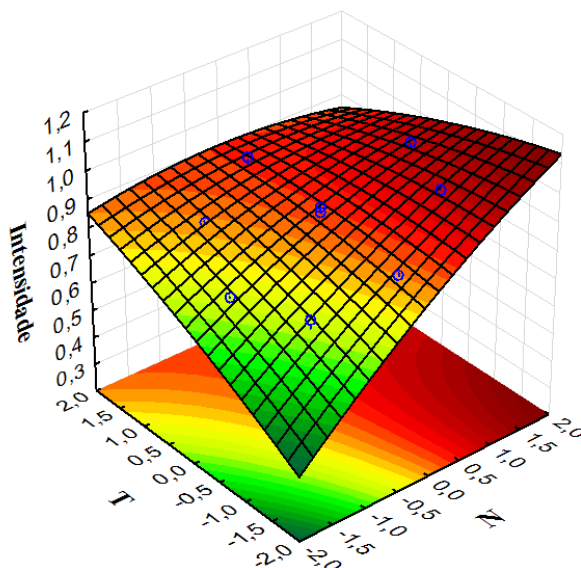
Os valores reais dos parâmetros N e T estão dentro dos parênteses, acompanhados pelos seus respectivos valores codificados.

A partir da matriz CCD obtém-se um polinômio com duas variáveis N e T usado para descrever o modelo quadrático em estudo. Sendo assim, a equação 19 foi obtida para o modelo de otimização de N e T:

$$Y = 0,892_{\pm 0,056} + 0,088_{\pm 0,034} (N) + 0,017_{\pm 0,034} (T) - 0,012_{\pm 0,040} (N)^2 - 0,006_{\pm 0,040} (T)^2 + 0,044_{\pm 0,048} (NT) \quad (19)$$

A partir do modelo descrito pela equação 19 foi possível gerar a superfície de resposta das variáveis N e T para a otimização do sódio. A Figura 22 apresenta a

superfície de resposta usada para otimização das variáveis N e T.



**Figura 22.** Superfície de resposta gerada pelo modelo matemático quadrático: otimização das variáveis N e T em função da intensidade do sinal de emissão do elemento Na.

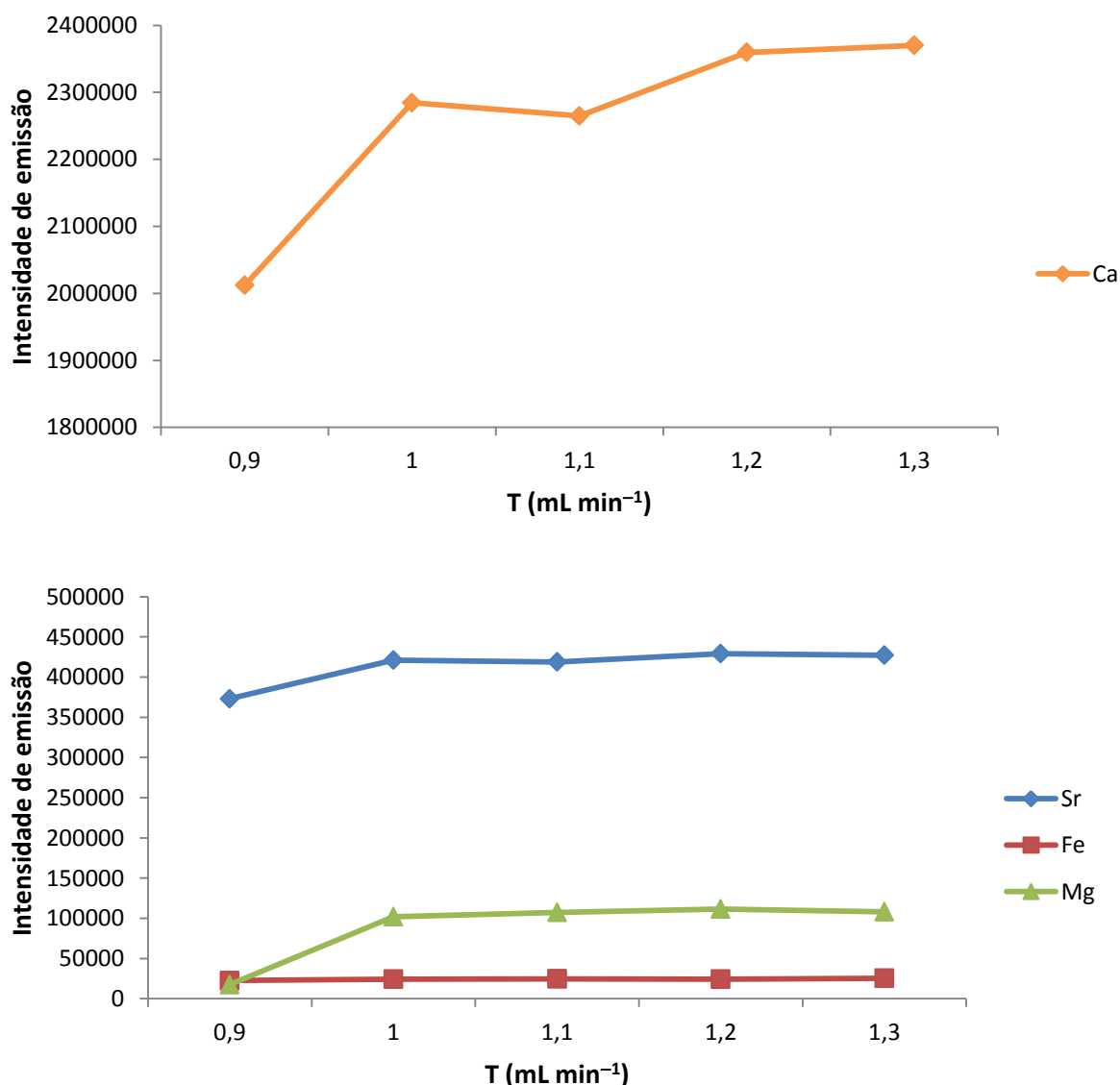
Para a validação do ajuste do modelo desenvolvido para a otimização das variáveis foi aplicada a análise de variância (ANOVA).<sup>59,62,74-76</sup> O Teste F foi aplicado para verificar a significância da regressão, visto que um F calculado maior que o F tabelado indica uma boa regressão e, conseqüentemente, um modelo matemático que representa satisfatoriamente seu experimento.<sup>62,86</sup> Desta forma, foi obtido um  $F = 52,37 > F_{4,6} = 4,53$  (tabelado), concluindo que o modelo está significativamente correto. A distribuição do resíduo foi efetuada para a comprovação da significância estatística do modelo, para isso, foi verificada a falta de ajuste e o erro puro. Neste caso, um F calculado menor que o F tabelado indica ausência de falta de ajuste do modelo matemático desenvolvido. Sendo assim, foi obtido um  $F = 0,57 < F_{4,2} = 6,94$  (tabelado), concluindo que o modelo não possui falta de ajuste. Portanto, o modelo desenvolvido está significativamente correto e bem ajustado para um nível de confiança de 95%.

Assim, visando estabelecer uma condição ótima (pontos críticos) para determinação do elemento sódio foi aplicada à equação 19 uma derivada parcial em relação às variáveis N e T, conforme mencionado no item 4.1.1. Portanto, o modelo matemático sugere que a condição ótima para a determinação de sódio no digerido



do petróleo por ICP OES seja:  $N = 0,69 \text{ L min}^{-1}$  e  $T = 1,32 \text{ mL min}^{-1}$ , usando a configuração radial da tocha. Já P e A foram fixadas em  $1200 \text{ W}$  e  $0,6 \text{ L min}^{-1}$ , respectivamente, visto que não apresentaram alta significância na etapa de triagem.

Para o Ca, Mg, Sr e Fe foi usado um procedimento univariado para a otimização da variável significativa T. Sendo assim, avaliou-a em 5 níveis (0,90, 1,00, 1,10, 1,20 e 1,30  $\text{mL min}^{-1}$ ) tendo como resposta a intensidade de emissão desses elementos. A Figura 23 apresenta a variação da intensidade com o aumento da taxa de aspiração da amostra (T).



**Figura 23.** Representação da variação da intensidade de emissão dos metais com o aumento da taxa de aspiração da amostra (T).

Observa-se que para o cálcio o aumento de T provoca o aumento da intensidade de emissão desse elemento. Já para Sr, Fe e Mg o aumento da intensidade de emissão em relação ao aumento de T é pequeno permanecendo praticamente constante após  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ . Sabe-se que a intensidade do sinal de emissão reflete na sensibilidade das análises e por tal motivo foi escolhido um  $T = 1,30 \text{ mL min}^{-1}$ .

#### **4.2.2. Determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES: Comparação com o procedimento desenvolvido nos extratos aquosos de petróleo**

O emprego da digestão ácida por micro-ondas facilita a determinação do Na, Ca, Mg, Sr e Fe de forma quantitativa, visto que a matriz orgânica é decomposta deixando os metais disponíveis para serem determinados no digerido por ICP OES. Desta forma, considera-se que no digerido encontra-se 100% dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe enquanto no extrato aquoso (obtido pela norma ASTM D 6470-99) a presença dos metais irá depender da associação dos mesmos com a fase aquosa ou orgânica do petróleo. A Tabela 18 apresenta a comparação das concentrações de Na, Ca e Sr determinados por ICP OES no extrato aquoso (após extração usando a norma ASTM D 6470-99 modificada) e nos digeridos (após decomposição ácida do petróleo por micro-ondas). O procedimento de digestão das amostras de petróleo foi realizado em duplicatas. Contudo, os resultados para Mg e Fe não constam na Tabela 18 pois apresentaram altos desvios relativo ( $\text{RSD} > 20\%$  entre as duplicatas das digestões realizadas no micro-ondas) indicando falta de repetitividade para esses metais.

**Tabela 18.** Concentrações de Na, Ca e Sr determinados por ICP OES nos extratos aquosos E9, E12 e E13 (após extração usando a norma ASTM D 6470-99 modificada) e nos digeridos D9, D12 e D13 (após decomposição ácida do petróleo por micro-ondas).

	Na (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec (%) <sup>a</sup>	Ca (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec (%) <sup>a</sup>	Sr (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec (%) <sup>a</sup>
<b>E9</b>	71,13 ± 2,53	73,16	21,65 ± 1,12	46,74	0,675 ± 0,016	104,17
<b>D9</b>	97,23 ± 1,59		46,32 ± 0,92		0,648 ± 0,001	
<b>E12</b>	79,71 ± 1,17	94,69	22,33 ± 1,65	32,34	0,717 ± 0,044	81,02
<b>D12</b>	84,19 ± 3,01		69,05 ± 2,00		0,885 ± 0,005	
<b>E13</b>	107,60 ± 4,43	92,34	22,21 ± 0,73	26,91	0,972 ± 0,045	77,76
<b>D13</b>	116,52 ± 2,04		82,53 ± 0,98		1,250 ± 0,009	

<sup>a</sup> Recuperação em relação aos metais obtidos nos digeridos.

De uma forma geral, os elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe estão presentes no petróleo como sais inorgânicos associados a fase aquosa das emulsões óleo/água do petróleo.<sup>3-5</sup> Sendo assim, é de se esperar que durante a extração usando a norma ASTM D 6470-99 esses metais sejam migrados para a fase aquosa de forma representativa. Entretanto, o Ca, Mg e o Fe podem estar presentes no petróleo como compostos organometálicos, adsorvidos na interface óleo/água<sup>3,7,29</sup> ou na fase orgânica do petróleo, impedindo que a extração dos mesmos para a fase aquosa seja quantitativa. Este fato pode justificar a falta de repetitividade do Mg e o Fe e a baixa recuperação do Ca (extração menor que 46,74% de Ca nos três extratos aquosos E9, E12 e E13, se comparada à concentração do Ca nos digeridos) extraída para a fase aquosa (extrato aquoso).

Por outro lado, as concentrações de Na e Sr foram extraídas para a fase aquosa de forma bem representativa, principalmente para os extratos E12 e E13 (extração do Na, acima de 92,34%) e para os extratos E9 e E12 (extração do Sr, acima de 81,02%). Isso se deve, provavelmente, à associação do Na e Sr na fase aquosa das emulsões óleo/água do petróleo, sendo estes metais extraídos com maior facilidade para fase aquosa (extrato aquoso) durante a extração usando a norma ASTM D 6470 -99. Portanto, a partir da comparação das concentrações dos metais obtidos nos extratos aquosos e nos digeridos, pode-se afirmar que as

concentrações de Na e Sr nos extratos aquosos são próximas as concentrações desses elementos no petróleo. Já para Ca não é possível inferir as suas concentrações no petróleo a partir da sua determinação nos extratos aquosos, sendo necessário realizar a decomposição total da amostra por micro-ondas para obter um resultado mais representativo.

#### 4.3. Avaliação e determinação do cloreto no petróleo a partir dos seus contraíons no extrato aquoso

Após verificar a precisão e exatidão do procedimento desenvolvido para a determinação dos principais contraíons do cloreto (Na, Ca, Mg, Sr e Fe) no extrato aquoso, por ICP OES, foi realizado um estudo para verificar se é possível inferir a concentração de cloreto no petróleo a partir desses seus contraíons.

A concentração de cloreto foi determinada, no extrato aquoso, usando a titulação potenciométrica. Os resultados obtidos para a concentração de cloreto pela titulação potenciométrica foram comparados com os resultados das concentrações do cloreto inferidas a partir dos principais contraíons do petróleo (Na, Ca, Mg, Sr e Fe), determinados no extrato aquoso por ICP OES (Tabela 19).

**Tabela 19.** Comparação dos resultados da determinação do cloreto no petróleo, obtidos pela análise indireta (a partir da determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe no extrato aquoso) por ICP OES e por potenciometria (ASTM D 6470-99 modificada), para as amostras E9, E12 e E13.

Extratos	Massa de petróleo (g)	Massa extrato aquoso (g)	NaCl (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	NaCl (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Rec (%) <sup>b</sup>
			ICP OES	ASTM D 6470-99	
E9	39,9864	139,5623	253,5550	240,9997	105,10
E12	40,0504	139,6543	277,5432	279,4058	99,33
E13	40,0917	138,9678	351,2033	343,8929	102,12

<sup>a</sup>Os resultados dos sais de cloreto foram reportados como NaCl (mg kg<sup>-1</sup>) no petróleo.

<sup>b</sup>Recuperação em relação ao cloreto obtido por potenciometria de acordo com a norma ASTM D 6470-99 modificada.

A partir da comparação dos resultados do cloreto, obtidos por titulação potenciométrica, e pela análise do cloreto a partir dos seus contraíons, por ICP OES, no extrato aquoso, foi possível verificar que o Na, Ca, Mg, Sr e Fe estão associados majoritariamente ao cloreto, formando os sais NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub>. Desta forma, como a presença de cloreto interfere diretamente no refino e processamento do petróleo, este é um parâmetro importante de ser avaliado nas refinarias, como forma de obter novos estudos sobre os processos de corrosão na indústria do petróleo.

Embora a concentração de Ca, Fe e Mg não tenham sido completamente extraídas para a fase aquosa do petróleo (item 4.2.2) pode-se inferir que nos extratos aquosos de petróleo esses elementos estão associados majoritariamente ao cloreto, conforme verificado a partir dos resultados obtidos por potenciometria e ICP OES (tabela 19).

A determinação do cloreto a partir dos seus contraíons por ICP OES pode ser uma proposta vantajosa quando se dispõe de amostras nas quais a concentração do cloreto esteja em pequenas concentrações (como por exemplo, as amostras do refino estudadas nesta dissertação). Como os limites de detecção para Na, Ca, Mg, Sr e Fe são baixos para a técnica de ICP OES (0,99 mg L<sup>-1</sup>, 0,025 mg L<sup>-1</sup>, 0,33 µg L<sup>-1</sup>, 0,06 ng L<sup>-1</sup> e 0,26 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente) torna-se viável a determinação destes contraíons no extrato aquoso para inferir a concentração do cloreto por potenciometria (LD = 2,0000 mg kg<sup>-1</sup>, reportado no petróleo).

#### **4.4. Análise exploratória: Discriminação dos campos produtores de petróleo e das amostras de refino a partir da análise dos metais no extrato aquoso**

Embora a composição do petróleo seja majoritariamente de hidrocarbonetos a determinação dos metais no petróleo pode ser uma proposta interessante para prever a origem das amostras, visto que a composição e os teores dos metais variam de um campo produtor para outro.

Sendo assim, após a definição das condições ótimas de operação do ICP OES para a determinação dos metais nos extratos aquosos, foi obtida uma matriz de

dados  $54 \times 5$  com o resultado das concentrações dos metais. A Tabela 20 apresenta a matriz de dados construída a partir da concentração dos metais nos extratos aquosos de petróleo, analisadas em triplicatas.

**Tabela 20.** Matriz de dados  $54 \times 5$ .

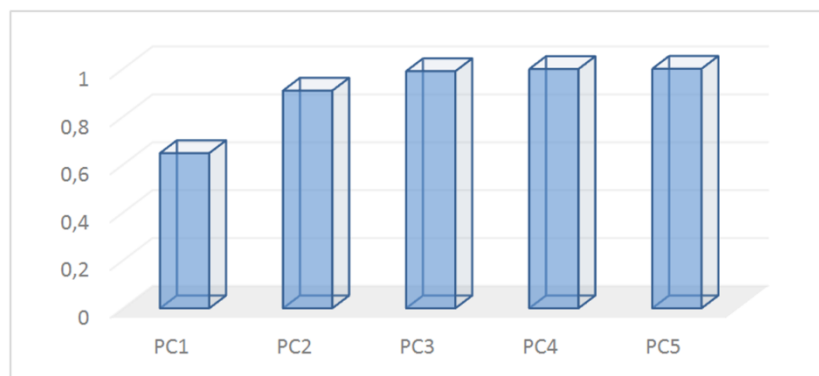
<b>Extratos</b>	<b>Concentração em mg L<sup>-1</sup></b>					<b>Campo</b>
	<b>Na</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	
E1	9,41	2,16	0,32	0,14	0,175	<b>A</b>
	9,86	2,27	0,32	0,13	0,180	<b>A</b>
	9,06	2,29	0,31	0,14	0,175	<b>A</b>
E2	20,56	5,72	0,61	0,24	0,050	<b>A</b>
	18,79	5,82	0,58	0,24	0,050	<b>A</b>
	19,40	5,91	0,60	0,24	0,050	<b>A</b>
E3	11,15	4,67	0,40	0,17	0,050	<b>A</b>
	11,46	4,90	0,39	0,18	0,050	<b>A</b>
	11,20	4,97	0,40	0,18	0,050	<b>A</b>
E4	15,70	3,29	0,51	0,23	0,130	<b>A</b>
	14,02	3,33	0,52	0,22	0,130	<b>A</b>
	14,69	3,45	0,52	0,22	0,130	<b>A</b>
E5	38,32	5,89	1,10	0,52	0,125	<b>A</b>
	36,64	5,83	1,10	0,51	0,130	<b>A</b>
	38,60	5,96	1,12	0,51	0,130	<b>A</b>
E6	31,71	9,00	0,93	0,30	0,035	<b>B</b>
	31,39	9,12	0,92	0,30	0,035	<b>B</b>
	33,11	8,73	0,94	0,30	0,035	<b>B</b>
E7	27,77	7,64	0,89	0,26	0,060	<b>B</b>
	25,50	7,96	0,88	0,27	0,060	<b>B</b>
	26,81	8,10	0,88	0,26	0,055	<b>B</b>
E8	44,43	10,20	1,25	0,34	0,035	<b>B</b>
	42,66	10,39	1,26	0,35	0,035	<b>B</b>
	44,39	10,72	1,22	0,35	0,035	<b>B</b>

E9	29,17	8,85	0,84	0,27	0,350	<b>B</b>
	27,55	9,11	0,82	0,26	0,350	<b>B</b>
	26,70	9,02	0,85	0,26	0,400	<b>B</b>
E10	92,15	17,23	2,35	0,73	0,045	<b>B</b>
	83,15	17,74	2,42	0,72	0,045	<b>B</b>
	82,85	17,75	2,37	0,73	0,045	<b>B</b>
E11	22,80	3,00	1,36	1,72	0,464	<b>B</b>
	22,85	3,05	1,34	1,75	0,465	<b>B</b>
	22,90	3,15	1,35	1,74	0,467	<b>B</b>
E12	27,66	9,79	1,15	0,57	0,421	<b>B</b>
	27,60	9,81	1,18	0,57	0,426	<b>B</b>
	27,72	9,75	1,15	0,56	0,429	<b>B</b>
E13	32,12	12,30	1,45	0,63	0,400	<b>B</b>
	32,14	12,10	1,40	0,64	0,390	<b>B</b>
	32,50	12,40	1,41	0,64	0,410	<b>B</b>
E14	14,38	5,64	0,72	0,27	0,374	<b>C</b>
	14,12	5,67	0,73	0,27	0,375	<b>C</b>
	14,39	5,60	0,71	0,27	0,380	<b>C</b>
E15	4,36	1,99	0,10	0,02	0,155	<b>R</b>
	4,22	2,05	0,10	0,02	0,155	<b>R</b>
	4,01	2,06	0,10	0,02	0,155	<b>R</b>
E16	3,30	0,42	0,05	0,01	0,035	<b>R</b>
	3,22	0,43	0,05	0,01	0,035	<b>R</b>
	3,13	0,43	0,05	0,01	0,035	<b>R</b>
E17	4,87	0,45	0,04	0,01	0,035	<b>R</b>
	4,55	0,47	0,04	0,01	0,035	<b>R</b>
	4,41	0,48	0,04	0,01	0,035	<b>R</b>
E18	3,21	0,48	0,06	0,01	0,045	<b>R</b>
	3,23	0,51	0,06	0,01	0,045	<b>R</b>
	3,27	0,51	0,06	0,01	0,045	<b>R</b>

A = Campo de petróleo A; B = Campo de petróleo B; C = Campo de petróleo C e R = Petróleo de Refino.

Foi obtido um número relativamente alto de experimentos (54) e em cada qual foram analisados os teores de 5 metais (Na, Ca, Mg, Sr e Fe), gerando uma matriz grande o suficiente para dificultar a extração de informações relevantes. Desta forma, o emprego de técnicas exploratórias reduz a dimensão do conjunto de dados das variáveis originais (metais), resultando numa melhor visualização das respostas obtidas pelo ICP OES. Além disso, a PCA aplicada às triplicatas confirmou a similaridade das leituras, pois os pontos amostrais se sobrepuseram comprovando a eficiência da técnica ICP OES na precisão da determinação desses metais, obtendo desvios relativos para todas as medidas menores que 3%. Como as triplicatas demonstraram muita semelhança, decidiu-se efetuar todas as análises quimiométricas com as médias das três análises.

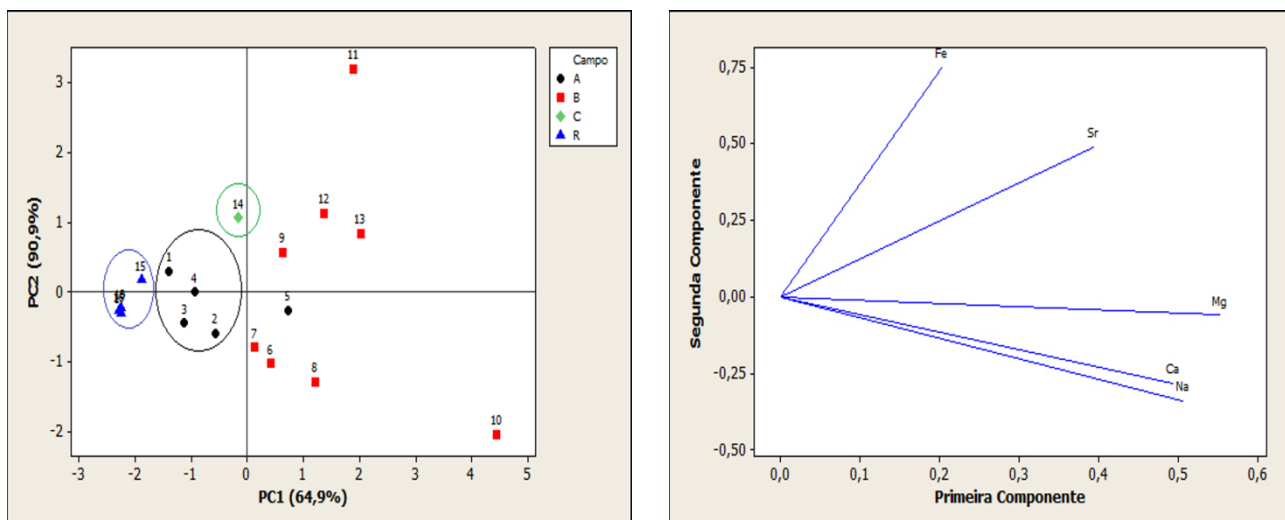
A Figura 24 apresenta a contribuição das componentes principais (PCs) para a explicação da variabilidade dos dados.



**Figura 24.** Contribuição de cada componente principal: representação da variabilidade dos dados acumuladas em cada PC.

Pode-se observar que o modelo para a PCA foi obtido com 2 PCs explicando 90,9% da variabilidade dos dados para classificação dos 18 extratos aquosos de petróleo. A Figura 25 apresenta os gráficos de *loadings* e *scores*, discriminando as amostras em quatro grupos.



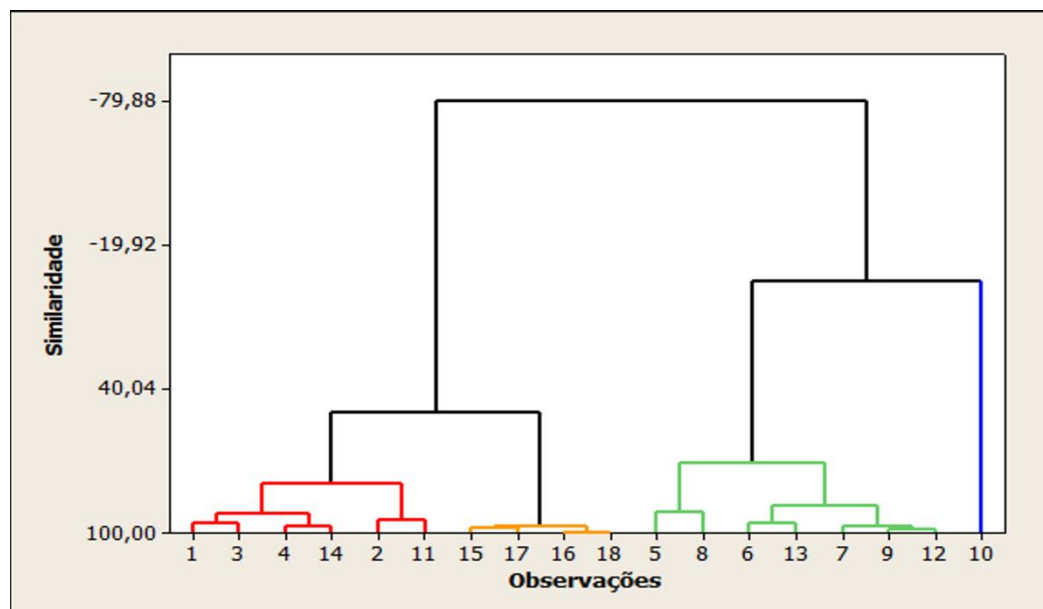


**Figura 25.** PCA: (a) Gráfico dos escores (b) gráfico de loadings correspondentes à classificação de 18 extratos aquosos de petróleo em seus campos de petróleo A, B e C e do Refino R.

A discriminação das amostras pela PCA foi possível, exceto para o extrato E5 (campo A) que por possuir uma concentração elevada de Na foi classificado no campo B. Além disso, como os extratos do campo B apresentam características bem diferentes entre si houve uma dispersão dessas amostras no 1º e 4º quadrante do gráfico de escores.

Outro aspecto importante foi a alta correlação entre Na, Ca e Mg demonstrando a abundância e correlação desses metais no petróleo, conforme discutido na literatura.<sup>30,31</sup> Por fim, as amostras do refino R apresentam menor salinidade de acordo com o gráfico de *loadings*, confirmando o fato de os petróleos do refino terem sido tratadas para possuírem menores salinidades, evitando os problemas de corrosão e deposição devido a alta concentração desses metais durante o processo industrial.<sup>1-5</sup>

A HCA foi empregada para assegurar os resultados obtidos pela PCA, verificando a similaridade entre as amostras e agrupando-as de acordo com a proximidade entre as suas semelhanças e a distância entre as suas diferenças. Foram utilizados como critérios de agrupamento para determinar as distâncias o método de *linkage Ward*, que é a soma dos erros quadráticos, e a distância Euclidiana. A Figura 26 apresenta um dendograma calculado pela distância euclidiana com base na similaridade dos extratos aquosos de petróleo.



**Figura 26.** HCA: Dendrograma correspondentes à classificação dos 18 extratos aquosos de petróleo.

A partir do dendrograma os extratos aquosos de petróleo foram separados em três grupos. Além disso, os extratos do refino E15 a E18 foram separados dos demais extratos. Já os extratos E5, E11 e E14 não foram classificados corretamente, o que era esperado somente para o extrato E5, conforme foi observado na classificação usando a PCA. Esta classificação errônea indica que as amostras E5, E11 e E14 têm características diferentes dos petróleos do seu campo de origem.

Para finalizar a classificação das amostras foi aplicado a LDA obtendo funções matemáticas, por meio de combinações lineares, que minimizam as variações dentro um mesmo grupo de amostras e maximizam as diferenças entre os grupos diferentes, identificando o grupo que cada amostra pertence.<sup>85</sup> Dentre as técnicas de análise exploratória aplicadas, a LDA é a única metodologia supervisionada, viabilizando a utilização industrial, pois o modelo não precisa ser recalculado quando são inseridas amostras desconhecidas a serem classificadas. As equações 20, 21, 22 e 23 são funções discriminantes geradas para os campos A, B, C e para o refino R, respectivamente.

$$Y_{\text{campo A}} = -3,291 + 0,200 [\text{Na}] + 2,118 [\text{Ca}] - 19,214 [\text{Mg}] + 14,828 [\text{Sr}] + 8,724 [\text{Fe}] \quad (20)$$

$$Y_{\text{campo B}} = - 17,238 + 0,205 [\text{Na}] + 5,318 [\text{Ca}] - 38,856 [\text{Mg}] + 35,548 [\text{Sr}] + 10,311 [\text{Fe}] \quad (21)$$

$$Y_{\text{campo C}} = - 10,100 - 0,299 [\text{Na}] + 0,468 [\text{Ca}] + 19,342 [\text{Mg}] - 10,260 [\text{Sr}] + 28,356 [\text{Fe}] \quad (22)$$

$$Y_{\text{Refino}} = - 0,923 + 0,373 [\text{Na}] + 0,820 [\text{Ca}] - 20,173 [\text{Mg}] + 8,408 [\text{Sr}] + 11,945 [\text{Fe}] \quad (23)$$

A partir dos modelos gerados pela técnica LDA percebe-se que Mg, Sr e Fe são as variáveis que desempenham o papel mais importante na discriminação das amostras de extrato aquoso de petróleo. Além disso, a LDA indicou que 4 replicatas não foram classificadas corretamente, totalizando uma porcentagem de 92,6% de predição correta. Foi observado que a amostra E5 foi classificada novamente como pertencente ao campo B, comprovando as classificações obtidas pela PCA e HCA, pois este extrato apresenta alto teor de Na comparado às amostras do campo A.

Os modelos de reconhecimento de padrões apresentados são propostas interessantes para realizar a classificação de um petróleo com características desconhecidas, antecipando as informações para a indústria petrolífera e facilitando a tomada de decisões imediatas, como por exemplo, a destinação à determinada refinaria. Sendo assim, a análise exploratória aliada aos resultados obtidos por ICP OES traz agilidade na identificação dos campos de produção e do refino.

## 5. CONCLUSÃO

A otimização multivariada das variáveis vazão do gás nebulizador, vazão do gás auxiliar e potência de radiofrequência ( $0,53 \text{ L min}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  e  $1272 \text{ W}$ , respectivamente) permitiu trabalhar em condições operacionais do ICP OES que favorecem o alcance de uma boa intensidade do sinal para Na, Ca, Mg, Sr e Fe, sem interferências. O modelo quadrático obtido para a otimização da vazão do gás nebulizador e potência de radiofrequência apresentou 99,40% de máxima variação explicável. Além disso, o modelo desenvolvido apresentou-se significativamente correto,  $F = 246,06 > F_{4,6} = 4,53$  (tabelado), e bem ajustado,  $F = 0,258 < F_{4,2} = 19,25$  (tabelado), para um nível de confiança de 95%.

O procedimento analítico desenvolvido para a determinação dos contraíons do cloreto (Na, Ca, Mg, Sr e Fe) por ICP OES, em extrato aquoso de petróleo, após processo de extração das amostras de petróleos com solvente a quente (ASTM D 6470-99 modificada) apresentou adequada precisão e exatidão. A Robustez (Mg II / Mg I  $> 10$  para as configurações axial e radial), linearidade ( $R^2 > 0,9993$  para todos os metais) e LD ( $0,99 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,33 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $0,06 \text{ ng L}^{-1}$  e  $0,26 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para Na, Ca, Mg, Sr e Fe, respectivamente) garantiram a precisão do procedimento desenvolvido. Já a exatidão foi confirmada por meio dos testes de adição/recuperação (percentual de recuperação de 91-120%) e pela regressão ortogonal das concentrações dos metais obtidas pelo ICP OES versus a F AAS (ICP OES =  $0,143_{\pm 0,377} + 1,015_{\pm 0,023} \text{ F AAS}$ ,  $R^2 = 0,9995$ ). Além disso, pelo teste t bicaudal (95% de confiança) verificou-se a não rejeição da hipótese de igualdade entre as concentrações dos metais determinadas por ICP OES e F AAS.

A partir da comparação do procedimento desenvolvido (após extração ASTM D 6470-99 modificada) com a digestão ácida por assistida por radiação micro-ondas foi possível verificar que as concentrações de Na e Sr foram extraídas para a fase aquosa de forma bem representativa, principalmente para os extratos E12 e E13 (extração do Na, acima de 92,34%) e para os extratos E9 e E12 (extração do Sr, acima de 81,02%). Isso se deve provavelmente à associação do Na e Sr na fase aquosa das emulsões óleo/água do petróleo, sendo estes metais extraídos mais facilmente para fase aquosa (extrato aquoso) durante a extração usando a norma

ASTM D 6470 – 99 modificada. Por fim, a partir da comparação dos resultados do cloreto obtidos no extrato aquoso por titulação potenciométrica e por ICP OES (pela determinação do cloreto a partir dos seus contraíons) foi possível sugerir que o Na, Ca, Mg, Sr e Fe estão associados majoritariamente ao cloreto, formando os sais NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub>. As recuperações do cloreto obtidas por ICP OES em relação ao cloreto por potenciometria foram de 105,10%, 99,33% e 102,12%, para os extratos E9, E12 e E13, respectivamente. Desta forma, como a presença de cloreto interfere diretamente no refino e processamento do petróleo, ele deve ser avaliado e determinado nas refinarias, como forma de obter novas medidas para evitar os processos de corrosão na indústria do petróleo; sendo possível estimar sua concentração pela determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe por ICP OES no extrato aquoso de petróleo.

As técnicas de análise exploratória (PCA, HCA e LDA) mostraram-se promissoras para classificação de amostras de petróleo usando como variáveis originais a concentração dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe determinados por ICP OES no extrato aquoso do petróleo. A partir delas foi possível observar uma alta correlação de Na, Ca e Mg, confirmando a presença desses metais como os mais abundantes no petróleo. A utilização de duas componentes principais explicaram 90,9% da variabilidade dos dados para classificação dos 18 extratos aquosos de petróleo. Além disso, a LDA indicou que dos 54 experimentos realizados somente 4 deles não foram classificados corretamente, totalizando uma porcentagem de 92,6% de predição correta. Por fim, o trabalho desenvolvido mostrou-se eficiente e promissor para indústria petrolífera, visto o interesse de métodos que antecipem os resultados experimentais e reduzam o elevado número de análises.

## 6. REFERÊNCIAS

1. ASKEA, N.; KALLEVIKB, H.; SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements, Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy. *J. Petrol. Sci. Eng.*, **36**, 1–17, 2002.
2. ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. Bol. Téc. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. *Bol. Téc. PETROBRAS.*, **45**, 21–25, 2002.
3. SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis. 1ª Ed. New Jersey: Editora Wiley-Interscience, 2002.
4. MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R. Q. F.; SAD, C. M. S.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R.; DIAS, J. C. M. Salinidade em petróleo bruto: Otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo. *Quim Nova.*, **33**, 607–612, 2010.
5. PLATTEAU, O.; CARRILLO, M. Determination of metallic elements in crude oil-water emulsions by flame AAS. *Fuel.*, **74**, 761–767, 1995.
6. PEREIRA J. S. F.; MELLO P. A.; MORAES D. P.; DUARTE F. A.; DRESSLER V. L.; KNAPP G.; FLORES E. M. M. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. *Spectrochim. Acta Part B.*, **64**, 554–558, 2009.
7. PEREIRA, J. S. F.; MORAES, D. P.; ANTES, F. G.; DIEHL, L. O.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; FONSECA, T. C. O.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. *Microchem. J.*, **96**, 4–11, 2010.
8. PESSOA, H. M.; DAVIS, R. A. H.; CAMPOS, R. C.; CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P. J. Determination of Ca, Mg, Sr and Ba in crude oil samples by atomic absorption spectrometry. *Anal. Atom. Spectrom.* **27**, 1568–1573, 2012.
9. BARBOSA, L. L.; SAD, C. M. S.; MORGAN, V. G.; SANTOS, M. F. P.; CASTRO, E. V. R. Time-Domain Proton Nuclear Magnetic Resonance and Chemometrics for Identification and Classification of Brazilian Petroleum. *Energ. Fuel.*, **27**, 6560–6566, 2013.

10. PEREIRA J. S. F.; DIEHL L. O.; DUARTE F. A.; SANTOS M. F. P.; GUIMARÃES R. C. L.; DRESSLER V. L.; FLORES E. M. M. Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion. *J. Chromatogr. A.*, **1213**, 249–252, 2008.
11. GRAY M. R.; EATON P. E.; LE T. Inhibition and promotion of hydrolysis of chloride salts in model crude oil and heavy oil. *Petrol Sci Technol.*, **26**, 1934-44, 2008.
12. SOUZA, J. R.; SANTOS, E. F.; DUYCK, C. B.; SAINT'PIERRE, T. D. Comparison of parallel flow and concentric micronebulizers for elemental determination in lubricant oil, residual fuel oil and biodiesel by Inductively Coupled Plasma Optical Emission. *Spectrochim. Acta Part B.*, **66**, 356–361, 2011.
13. SOUZA, R. M. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de elementos-traço em amostras oleosas e pastosas por ICP OES e ICP MS.** Tese de doutorado. Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
14. SANT'ANA, F. W.; SANTELLI, R. E.; CASSELLA, A. R.; CASSELA, R. J. Optimization of an open-focused microwave oven digestion procedure for determination of metals in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J. Hard. Mater.*, **149**, 67–74, 2007.
15. CARDOSO, L. C. *Petróleo: do poço ao posto.* 1ª Ed, Rio de Janeiro: Editora Qualitymark, 2005.
16. SZKLO, A.; ULLER, V. C. *Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia.* 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008. 50 p.
17. HARDAWAY, C.; SNEDDON, J.; BECK, J. N. Determination of Metals in Crude Oil by Atomic Spectroscopy. *Anal. Lett.*, **37**, 2881–2899, 2004.
18. DUYCK, C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q.; CAMPOS, R. C.; GRINBERG, P.; BRANDÃO, G. P. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta B.*, **62**, 939–951, 2007.
19. SOUZA, R. M.; MELIANDE, A. L. S.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as

detergentless Microemulsions. *Microchem. J.*, **82**, 137–141, 2006.

20. THOMAS, J. E. Fundamentos da Engenharia do Petróleo. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. 271 p.

21. BRANDÃO, H. M. P. **Determinação de Elementos Traço em Petróleos e em Águas de Produção por Espectrometria de Absorção Atômica**. Dissertação de mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012. 32,36,42 p.

22. SÁNCHEZ, R.; TODOLÍ, J. L.; LIENEMANN, C. P.; MERMET, J. M. Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review. *Spectrochim. Acta Part B.*, **88**: 104–126, 2013.

23. BRANDÃO G. P.; CAMPOS R. C.; CASTRO E. V. R.; JESUS H. C. Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B.*, **62**, 962–969, 2007.

24. LIENEMANN, C.P. Analysis of trace metals in petroleum products, state of the art, Oil Gas Sci. *Technol. Rev. Inst. Francais Petrol.*, **60**, 951–965, 2005.

25. AGRAWAL, B.B.; GULATI, I.B. Trace metals in petroleum and petroleum products. Part I: Occurrence, nature & significance, *Pet. Hydrocarb.*, **6**, 193–197, 1972.

26. DUYCK, C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P.; SZATMARIB, P. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions. *Spectrochim. Acta B.*, **57**, 1979–1990, 2002.

27. SOUZA, M. O.; RIBEIRO, M. A.; CARNEIRO, M. T. W. D.; ATHAYDE, G. P. B.; CASTRO, E. V. R.; DA SILVA, F. L. F.; MATOS, W. O.; FERREIRA, R. Q. Evaluation and determination of chloride in crude oil based on the counterions Na, Ca, Mg, Sr and Fe, quantified via ICP-OES in the crude oil aqueous extract. *Fuel* **154**, 181–187, 2015.

28. JONES, B.; MANNING, D. A. C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.*, **111**, 111–129, 1994.

29. MATAR, S.; HATCH, L. F. Chemistry of Petrochemical Processes. 2ª Ed. Houston: Gulf Publishing Company, 2001. 392 p.



30. SAD, C. M. S. **Desenvolvimento de Metodologia de Extração de Cloretos em Petróleos por Aplicação Indireta de Ultrassom**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013, 17–18 p.
31. CHIMIN, R. Q. F. **Estudo da Evolução de Cloretos no Processo de Destilação de Petróleo**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013. 17 p.
32. DOYLE, A.; SAAVEDRA, A.; TRISTÃO, M. L. B.; MENDES, L. A. N.; AUCÉLIO, R. Q. Spectrometric methods for the determination of chlorine in crude oil and petroleum derivatives — A review. *Spectrochim. Acta Part B.*, **86**, 102–107, 2013.
33. GRAY, M. R.; EATON, P. E.; LE, T. Kinetics of hydrolysis of chloride salts in model crude oil. *Pet Sci Technol.*, **26**, 1924-1933, 2008.
34. ASTM D 6470, Standard Test Methods for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method), 2010.
35. LYRA, F. H.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; PESSOA, H. M.; CASTRO, E. V. R. Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (F AAS) using microemulsion as sample preparation. *Microchem. J.*, **96**, 180–185, 2010.
36. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. Tradução da 8ª Ed. norte-americana. São Paulo: Editora Cengage Learning, 2008. 796–813; 992–993 p.
37. SOARES, L. V. Curso básico de instrumentação para analistas de alimentos e fármacos. 1ª Ed. Editora Manole, 2006.
38. PETRY, C. F. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES**. Dissertação de mestrado. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
39. WELZ, B. Atomic Absorption Spectrometry. 2ª Ed. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1985. 506 p.
40. HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Princípios de análise instrumental. Tradução da 6ª Ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.
41. GUINÉ, M. F. Espectrometria de emissão atômica plasma acoplado indutivamente ICP-AES. São Paulo, 1998.

42. JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S.; Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. New York: Editora Blackie and Son Ltd, 1992.
43. Optima 2000 User's Guide PerkinElmer Instrument, affiliates of PerkinElmer LLC, Alemanha, 2000.
44. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. J. K. Vogel: Análise Química Quantitativa. 6ª Ed. Rio de Janeiro: Editora LTC – livros técnicos e científicos editora, 2002.
45. HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa. 6ª Ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2005.
46. BRESSANI, F. A. **Desenvolvimento de procedimentos de digestão para óleos lubrificantes**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, 2005.
47. KRUG F. J. Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1ª Ed. São Paulo: Editado por Francisco José Krug, 2010. 259; 276-278 p.
48. ASTM D 4951, Standard Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by ICP-AES, 2002.
49. ASTM D 5185, Standard test method for determination of additive elements, wear metals, and contaminants in used lubricating oils and determination of selected elements in base oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), 2005.
50. ASTM D 7260, Standard Practice for Optimization, Calibration, and Validation of Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) for Elemental Analysis of Petroleum Products and Lubricants, 2012.
51. DREYFUS, S.; PECHEYRAN, C.; MAGNIER, C.; PRINZHOFER, A. LIENEMANN, C. P. DONARD, O. F. X. Direct trace and ultra-trace metals determination in crude oil and fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry, in: R.A.K. Nadkarni (Ed.). *Symposium on Elemental Analysis of Fuels and Lubricants*, American Society Testing and Materials, 2005, Tampa, FL. Livro de resumos. p. 51–58.
52. BOORN, A. W.; BROWNER, R. F. Effects of organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chem.*, **54**, 1402–1410, 1992.

53. FORTUNY, M.; DANTAS, A. L. R.; DARIVA, C.; EGUES, S. M. S.; FERREIRA, A.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. *Quim. Nova.*, **31**, 1553–1561, 2008.
54. VALE, M. S.; LOPES, G. S.; GOUVEIA, S. T. The development of a digestion procedure for the determination of metals in gum obtained from deposits in internal combustion engines by ICP–OES. *Fuel.*, **88**:1955–1960, 2009.
55. LOW, F.; ZHANG, L. Microwave digestion for the quantification of inorganic elements in coal and coal ash using ICP-OES. *Talanta.*, **101**, 346–352, 2012.
56. BIZAIO, L. R.; KRUG, F. J. Efeitos matriciais na determinação de elementos traço em fluidos biológicos por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido com visão axial. *Reconfiguração Analytica.*, **11**, 34-39, 2004.
57. ASTM D 5863-B, Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry, 2005.
58. PEREIRA, J. S. F.; PEREIRA, L. S. F.; MELLO, P. A.; GUIMARÃES, R. C. L.; GUARNIERI, R. A.; FONSECA, T. C. O.; FLORES, E. M. M. Microwave-induced combustion of crude oil for further rare earth elements determination by USN–ICP–MS. *Anal Chim Acta.*, **844**, 8–14, 2014.
59. BREITKREITZ, M. C.; DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Edidático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina. Um tutorial, parte III. *Quim. Nova.*, **37**, 564, 2014.
60. TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Quim. Nova.*, **29**, 338, 2006.
61. SILVA, J. A.; DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, F. L. H.; MADRUGA, M. S.; SANTANA, D. P. Aplicação da metodologia de planejamento fatorial e análise de superfícies de resposta para otimização da fermentação alcoólica. *Quim. Nova.*, **31**, 1073, 2008.
62. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos*. 4ª Ed. São Paulo: Editora Bookman, 2010.
63. NOMNGONGO, P. N.; NGILA, J. C. Multivariate optimization of dual-bed solid phase extraction for preconcentration of Ag, Al, As and Cr in gasoline prior to

inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination. *Fuel.*, **139**, 285–291, 2015.

64. NOMNGONGO, P. N.; NGILA, J. C.; MSAGATI, T. A. M.; MOODLEY, B. Chemometric optimization of hollow fiber-liquid phase microextraction for preconcentration of trace elements in diesel and gasoline prior to their ICP-OES determination. *Microchem. J.*, **114**, 141–147, 2014.

65. FERREIRA, S. L. C.; QUEIROZ, A. S.; FERNANDES, M. S.; SANTOS, H. C. Application of factorial designs and Doehlert matrix in optimization of experimental variables associated with the preconcentration and determination of vanadium and copper in seawater by inductively couple plasma optical emission spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B.*, **57**, 1939–1950, 2002.

66. WAGNA, P. C. S.; JACIRA, T. C.; MARCOS, A. B.; ANDRÉA, P. F.; SÉRGIO, L. C. F.; MARIA, G. A. K. Application of multivariate optimization in the development of an ultrasound-assisted extraction procedure for multielemental determination in bean seeds samples using ICP OES. *Microchem. J.*, **91**, 153–158, 2009.

67. CÉSAR, R. T. T.; GUSTAVO, S.; WALTER, N. L. S.; GERALDO, D. M.; ERIK, G. P. S.; MARCOS, A. B.; MANUEL, M.; SÉRGIO, L. C. F. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. *Microchem. J.*, **92**, 58–67, 2009.

68. LOPES, W. L.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO, M. F. B.; BEZERRA, M. A. Application of multivariate techniques in the optimization of a procedure for the determination of bioavailable concentrations of Se and As in estuarine sediments by ICP OES using a concomitant metals analyzer as a hydride generator. *Talanta.*, **79**, 1276–1282, 2009.

69. SERGIO, L. C. F.; ROY, E. B.; ERIK, G. P. S.; WALTER, N. L. S.; CRISTINA, M. Q.; JORGE, M. D.; JAILSON, B. A.; MARCIA, C. B.; ISABEL, C. S. F. J. BENICIO, B. N. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. *J. of Chromatog. A.*, **1158** 2–14, 2007.

70. Portugal, L. A.; Ferreira, H. S.; dos Santos, W. N. L.; Ferreira, S. L. C. Simultaneous pre-concentration procedure for the determination of cadmium and lead in drinking water employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.*, **87**, 77–80, 2007.

71. VANINI, G.; SOUZA, M. O.; CARNEIRO, M. T. W. D.; FILQUEIRAS, P. R.; BRUNS, R. E.; ROMÃO, W. Multivariate optimisation of ICP-OES instrumental parameters for PB/BA/SB measurement in gunshot residues. *Microchem. J.* **120**, 58–63, 2015.
72. CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro: Editora E-papers e Frutos, 2003, 11 p.
73. BEZERRA, M. A.; CONCEIÇÃO, A. L. B.; FERREIRA, S. L. C. Doehlert matrix for optimisation of procedure for determination of nickel in saline oil-refinery effluents by use of flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by cloud-point extraction. *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 798–803, 2004.
74. SANTOS, W. P. C.; CASTRO, J. T.; BEZERRA, M. A.; FERNANDES, A. P.; FERREIRA, S. L. C.; KORN, M. G. A. Application of multivariate optimization in the development of an ultrasound-assisted extraction procedure for multielemental determination in bean seeds samples using ICP OES. *Microchem. J.*, **91**, 153–158, 2009.
75. TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; DOS SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; DA SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. . Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. *Microchem. J.*, **92**, 58–67, 2009.
76. FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; DA SILVA, E. G. P.; DOS SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; DAVID, J. M.; DE ANDRADE, J. B.; BREITKREITZ, M. C.; JARDIM, I. C. S. F.; NETO, B. B. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic system. *J. Chromatogr. A.*, **1158**, 2–14, 2007.
77. NACIMENTO, J. A.; DIONÍSIO, A. G. G.; DO NASCIMENTO, E. C. L.; FREITAS S. K. B.; DE ARAÚJO, M. C. U. Análise screening de vinhos empregando um analisador fluxo-batelada, espectroscopia UV-VIS e quimiometria. *Quim. Nova.*, **33**, 2010.
78. DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. *Quim. Nova.*, **35**, 223–229, 2012.
79. CORREIA P. R. M.; FERREIRA M. M. C. Reconhecimento de padrões por

métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. *Quím. Nova.*, **30**, 2007.

80. DA-COL, J. A.; SANCHEZ, R. O.; TERRA, J.; BUENO, M. I. M. S. Análise exploratória rápida e não destrutiva (screening) da presença de elementos químicos tóxicos em material escolar por fluorescência de raios X. *Quim. Nova.*, **36**, 874–879, 2013.

81. DE SOUSA R. A.; NETO, W. B.; POPPI, R. J.; BACCAN, N.; CADORE, S. Classificação de água de coco processada e natural por meio de HCA, PCA e teores de íons metálicos determinados por ICP OES. *Quim. Nova.*, **29**, 654–656, 2006.

82. JIN, L.; HARLEY, R. A.; BROWN, N. J. Ozone pollution regimes modeled for a summer season in California's San Joaquin Valley: A cluster analysis. *Atmos. Environ.*, **45**, 4707–4718, 2011.

83. RIBEIRO, F. A. DE L.; MANTOVANI, G. A.; POPPI, R. J.; DO ROSÁRIO, F. F.; BEZERRA, M. C. M.; BASTOS, A. L. M.; DE MELO, V. L. A. PCA: Uma ferramenta para identificação de traçadores químicos para água de formação e água de injeção associadas à produção de petróleo. *Quim. Nova.*, **36**, 1281–1287, 2013.

84. CHUDZINSKA, M.; BARALKIEWICZ, D. Application of ICP-MS method of determination of 15 elements in honey with chemometric approach for the verification of their authenticity. *Food Chem. Toxicol.*, **49**, 2741–2749, 2011.

85. GONZÁLVEZ, A.; LLORENS, A.; CERVERA, M. L.; ARMENTA, S.; DE LA GUARDIA, M. Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. *Food Chem.*, **112**, 26-34, 2009.

86. SOUZA, M. O.; RAINHA, K. P.; CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; FERREIRA, R. Q. Análise exploratória das concentrações dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo, determinados por ICP OES, após otimização empregando planejamento de experimentos. *Quim. Nova.*, Aceito para publicação, 2015.

87. DUBUISSON C.; POUSSEAL, E.; MERMET, J. M. Comparison of ionic line-based internal standardization with axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry to compensate for sodium effects on accuracy. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13**, 1265–1269, 1998.

88. DENNAUD, J.; HOWES, A.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M. Study of ionic-to-

atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers. *Spectrochim. Acta Part B.*, **56**,. 101–112, 2001.

89. ROMERO, X.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M. The effect of sodium on analyte ionic line intensities in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B.*, **52**, 495–502, 1997.

90. THOMSEN, V.; SCHATZLEIN, D.; MERCURO, D. Limits of detection in spectroscopy. *Spectroscopy.*, **18**, 112–114, 2003.